

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 121/75

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 69/74

C 07 C 61/18

C 07 C 67/14

C 07 C 67/08

C 07 C 67/10

A 01 N 9/26

DEUTSCHES



PATENTAMT

Document FP11

Appl. No. 10/584,403

DE 28 02 962 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 02 962

⑫

Aktenzeichen:

P 28 02 962.1

⑬

Anmeldetag:

24. 1. 78

⑭

Offenlegungstag:

27. 7. 78

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

24. 1. 77 Großbritannien 2763-77

23. 3. 77 Großbritannien 12210-77

2. 9. 77 Großbritannien 36714-77

2. 9. 77 Großbritannien 26715-77

⑯

Bezeichnung:

Halogenierte Ester, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende insektizide Zusammensetzungen

⑰

Anmelder:

Imperial Chemical Industries Ltd., London

⑱

Vertreter:

Kneiße, R., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑲

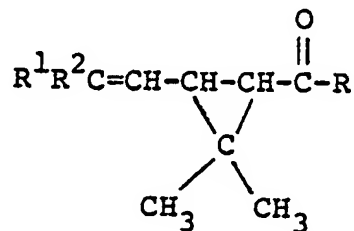
Erfinder:

Huff, Roger Kenneth, Wokingham, Berkshire (Großbritannien)

DE 28 02 962 A 1

BEST AVAILABLE COPY

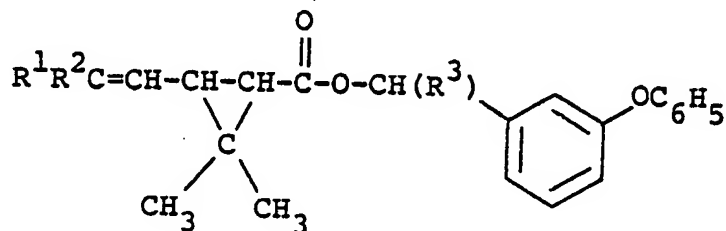
1. Verbindungen der Formel:



worin eines der Symbole R^1 und R^2 für Halogenoalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Halogen, Methyl oder Halogenoalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht und R für Hydroxy, Alkoxy mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Phenoxybenzyloxy, das gegebenenfalls in der α -Stellung durch Cyano oder Äthynyl substituiert ist, steht.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R für 3-Phenoxybenzyloxy, α -Cyano-3-phenoxybenzyl oder α -Äthynyl-3-phenoxybenzyloxy steht.

3. Verbindungen der Formel:

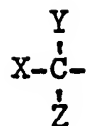


worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



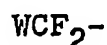
wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist und m den Wert 1 oder 2 hat, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Fluor, Chlor oder Brom oder eine Gruppe der Formel:

ORIGINAL INSPECTED

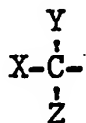


wobei X, Y und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Chlor sind, steht und R³ für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl steht.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, worin eines der Symbole R¹ und R² für eine Gruppe der Formel:



wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere der Symbole R¹ und R² für eine Gruppe der Formel:



wobei X, Y und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Chlor sind, steht und R³ für Wasserstoff oder Cyano steht.

5. Verbindungen nach Anspruch 4, worin R¹ und R² jeweils für Trifluormethyl stehen.

6. Verbindungen nach Anspruch 3, worin eines der Symbole R¹ und R² für eine Gruppe der Formel:



wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere der Symbole R¹ und R² für Fluor, Chlor oder Brom steht und R³ für Wasserstoff oder Cyano steht.

7. Verbindungen nach Anspruch 6, worin eines der Symbole R¹ und R² für Trifluormethyl steht und das andere der Symbole R¹ und R² für Chlor oder Brom steht.

8. (\pm) -cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure- (\pm) - α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.
9. (\pm) -cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure- (\pm) - α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.
10. (\pm) -cis/trans-3-(3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure- (\pm) - α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.
11. (\pm) -cis/trans-3-(2-Bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure- (\pm) - α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.
12. (\pm) -cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester.
13. (\pm) -cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester.
14. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Wasserstoffatome und der Cyclopropanring sich in der trans-Konfiguration befinden.
15. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Wasserstoffatome und der Cyclopropanring sich in der cis-Konfiguration befinden.
16. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die absolute Konfiguration des Cyclopropanrings (1R,3R) oder (1R,3S) ist.
17. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R³ nicht für Wasserstoff steht und worin die absolute Kon-

figuration des Kohlenstoffatoms, an welches R^3 gebunden ist, (S) ist.

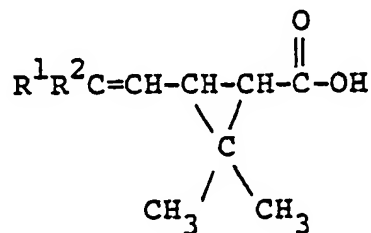
18. (1R,3R)-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.

19. (1R,3S)-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.

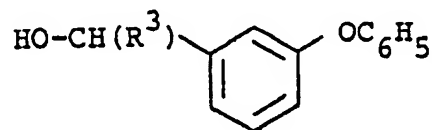
20. (1R,3R)-3-(3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.

21. (1R,3S)-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.

22. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Säure der Formel:

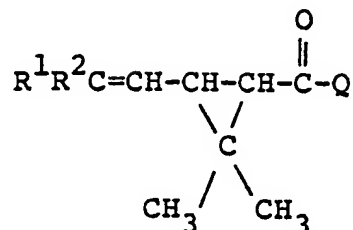


mit einem Alkohol der Formel:

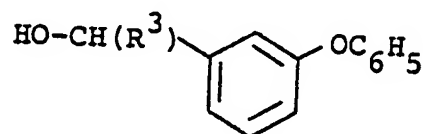


umsetzt, wobei R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

23. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Säurehalogenid der Formel:

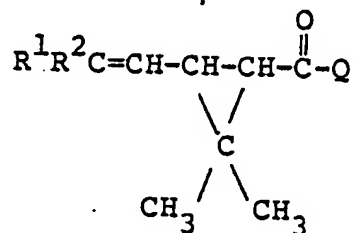


mit einem Alkohol der Formel:



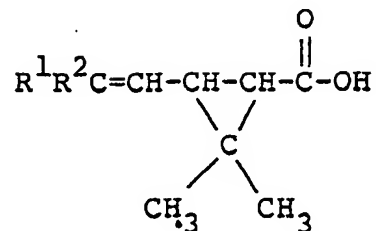
umsetzt, worin R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und Q für Chlor oder Brom steht.

24. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, worin R^3 für Cyano steht, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Säurehalogenid der Formel:

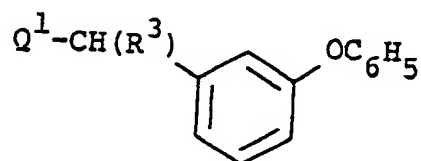


mit einem Gemisch aus einem Alkalimetallcyanid und 3-Phenoxybenzaldehyd umsetzt, wobei R^1 , R^2 und Q die in Anspruch 23 angegebenen Bedeutungen besitzen.

25. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Säure der Formel:

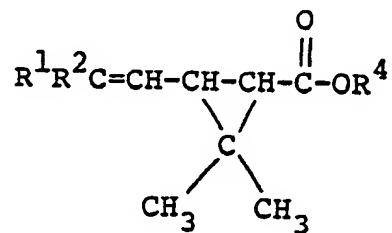


oder ein Alkalimetallsalz davon mit einem Halogenid der Formel:

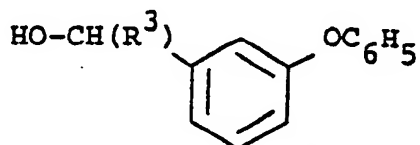


umsetzt, wobei Q^1 für Halogen steht und R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

26. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Niederalkylester der Formel:



mit einem Alkohol der Formel:



umsetzt, wobei R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen besitzen und R^4 für Niederalkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart eines Alkalimetallalkoxids ausgeführt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart eines alkylierten Titanderivats ausgeführt wird.

29. Insektizide Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktiven Bestandteil eine Verbindung nach einem der Ansprüche 3 bis 21 gemeinsam mit einem insektizid inerten Verdünnungsmittel oder Trägermittel enthalten.

30. Zusammensetzungen nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oberflächenaktives Mittel enthalten.

31. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 29 und 30, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Insektizidsynergisten enthalten.

32. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten- und Acariden-schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Aufenthaltsort der Schädlinge mit einer insektizid oder acarizid wirksamen Menge einer Verbindung nach einem der Ansprüche 3 bis 21 oder mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 29 bis 31 behandelt.

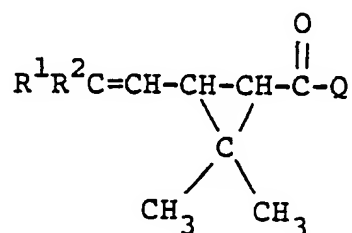
33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Aufenthaltsort um eine wachsende Pflanze oder um wachsende Pflanzen handelt.

2802962

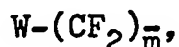
34. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß es sich bei dem Aufenthaltsort um ein
Haustier oder um Haustiere handelt.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß die Haustiere Rinder sind, die von Ixo-
didzecken befallen sind.

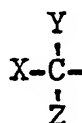
36. Verbindungen der Formel:



worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:

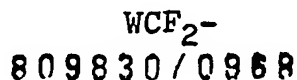


wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist und m den Wert 1 oder 2
hat, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Fluor, Chlor
oder Brom oder eine Gruppe der Formel:

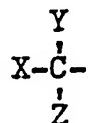


wobei X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor
oder Chlor sind, steht und Q für Hydroxy, Niederalkoxy mit bis zu
6 Kohlenstoffatomen oder Chlor oder Brom steht.

37. Verbindungen nach Anspruch 36, worin eines der Symbole
 R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:

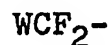


wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



wobei X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Chlor sind, steht und Q für Hydroxy, Niederalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Brom steht.

38. Verbindungen nach Anspruch 36, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Fluor, Chlor oder Brom steht und Q für Hydroxy, Niederalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Brom steht.

39. Verbindungen nach Anspruch 36 oder 37, worin R^1 und R^2 beide für Trifluoromethyl stehen.

40. Verbindungen nach Anspruch 36 oder 38, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für Trifluoromethyl steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Chlor oder Brom steht.

41. (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure.

42. (+)-cis/trans-3-(2-Bromo-3,3,3-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure.

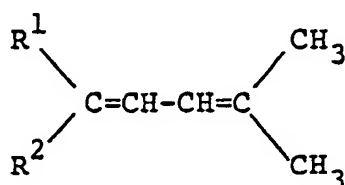
43. (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure.

2802962

44. (\pm) -cis/trans-3-(3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure.

45. Verbindungen nach einem der Ansprüche 41 bis 44, welche die Form des Äthylesters aufweisen.

46. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 36, worin Q für Niederalkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dien der Formel:



mit einem Niederalkylester von Diazoessigsäure umgesetzt.

47. Verfahren nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß der Niederalkylester der Diazoessigsäure aus Diazoessigsäureäthylester besteht.

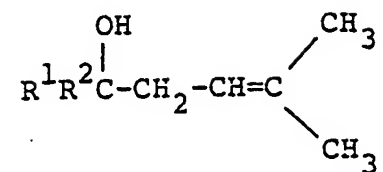
48. Verfahren nach Anspruch 46 oder 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Dien im Überschuß verwendet wird.

49. Verfahren nach einem der Ansprüche 46 bis 48, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart eines Metallkatalysators ausgeführt wird.

50. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 36, worin R^1 und R^2 beide für Trifluoromethyl stehen oder eines der Symbole R^1 und R^2 für Trifluoromethyl und das andere für Difluoromethyl steht, und Q für Niederalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, dadurch gekennzeichnet, daß man

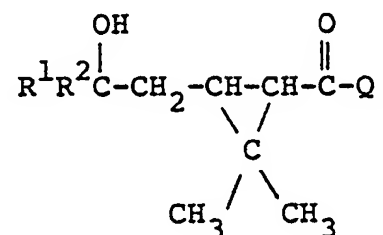
2802964

(a) eine Verbindung der Formel:



mit einem Niederalkylester von Diazoessigsäure behandelt, und

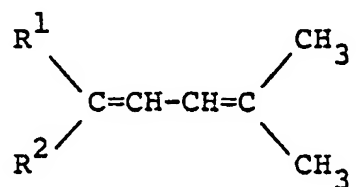
(b) die dabei erhaltene Verbindung der Formel:



einer Dehydratation mit einem chemischen Dehydratisierungsmittel unterwirft.

51. Verfahren nach Anspruch 50, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß als chemisches Dehydratisierungsmittel
Phosphorpentoxid verwendet wird.

52. Dien der Formel:

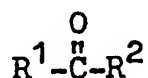


worin R^1 und R^2 die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen besitzen.

2802962

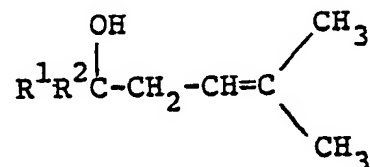
53. Dien nach Anspruch 52, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Trifluoromethyl, Difluoromethyl und Chlorodifluoromethyl stehen und worin zusätzlich eines der Symbole R^1 und R^2 für Methyl stehen kann..

54. Verfahren zur Herstellung der Diene nach Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Keton der Formel:



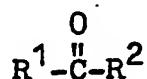
mit dem Ylid, das durch Dehydrohalogenierung von 3,3-Dimethylallyltriphenylphosphonium-halogenid erhalten worden ist, umgesetzt.

55. Verbindungen der Formel:



worin eines der Symbole R^1 und R^2 für Trifluoromethyl und das andere für Trifluoromethyl oder Difluoromethyl steht.

56. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Keton der Formel:



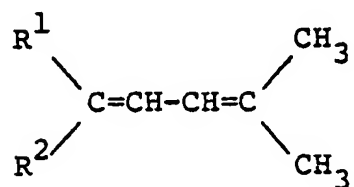
worin R^1 und R^2 die in Anspruch 55 angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Isobuten umgesetzt.

57. Verfahren nach Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet -

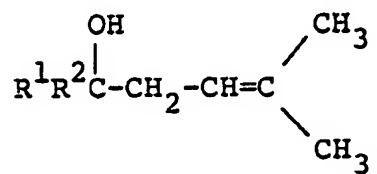
809830/0988

z e i c h n e t , daß es unter Druck ausgeführt wird.

58. Verfahren zur Herstellung von Dienen der Formel:

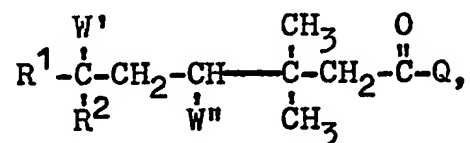


worin R^1 und R^2 die in Anspruch 55 angegebenen Bedeutungen besitzen, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man die entsprechende Verbindung der Formel:



durch Behandlung mit Phosphorpentoxid dehydratisiert.

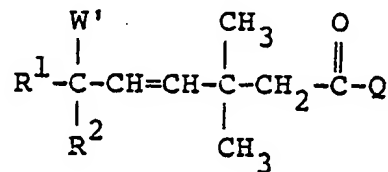
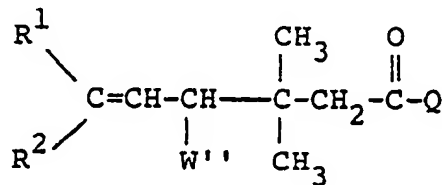
59. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 36, worin Q für Niederalkoxy mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine Verbindung der Formel:



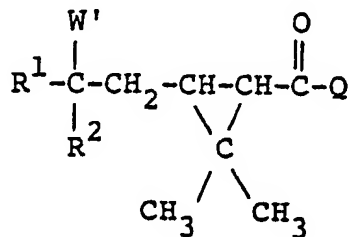
worin R^1 und R^2 die in Anspruch 36 angegebenen Bedeutungen besitzen und Q für Niederalkoxy mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht und W' und W'' jeweils für Fluor, Chlor oder Brom stehen, mit der Einschränkung, daß W' für Brom steht, wenn R^2 für Brom steht, mit mindestens 2 molaren Äquivalenten einer Base behandelt.

60. Verfahren nach Anspruch 59, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base ein Alkalimetall-niederalkoxid mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen verwendet.

61. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung einer der Formeln:

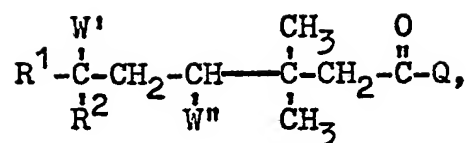


und



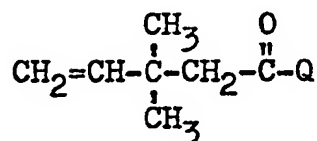
worin R^1 , R^2 , Q, W' und W'' die in Anspruch 59 angegebenen Bedeutungen besitzen, mit mindestens 1 Mol einer Base behandelt.

62. Verbindungen der Formel:

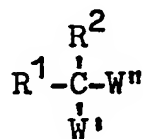


worin R^1 , R^2 , Q, W' und W'' die in Anspruch 59 angegebenen Bedeutungen besitzen.

63. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel:

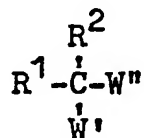


mit einer Verbindung der Formel:



in Gegenwart eines radikalischen Initiators umgesetzt, wobei R^1 , R^2 , Q, W' und W'' die in Anspruch 59 angegebenen Bedeutungen besitzen.

64. Verfahren nach Anspruch 63, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel:



aus Hexafluoroäthan, Chloropentafluoroäthan, 1,1-Dichlorotetrafluoroäthan, 1,2-Dichlorotetrafluoroäthan, 1,1,1-Trichlorotrifluoroäthan, 1,1,2-Trichlorotrifluoroäthan, 1,1,1-Tribromotrifluoroäthan, 1,1,1,3-Tetrachlorotetrafluoropropan und 1,1,3-Trichloropentafluoropropan verwendet.

PATENTANWALT
DR. RICHARD KNEISSL
Widenmayerstr. 46
D-8000 MÜNCHEN 22
Tel. 089/299125

- 16 -

24. Jan. 1978

2802962

Mappe 24 384 Dr.K/rm

Case PP 29295/29427/29775/29776

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
London / Großbritannien

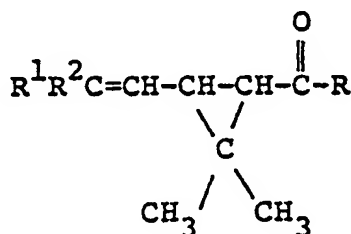
Halogenierte Ester, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthal-
tende insektizide Zusammensetzungen

809830/0988

Die Erfindung bezieht sich auf neue Cyclopropanderivate, die als Insektizide brauchbar sind, auf Verfahren zu ihrer Herstellung, auf sie enthaltende Zusammensetzungen und auf Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und ähnlichen wirbellosen Schädlingen unter Verwendung derselben.

Von gewissen natürlich vorkommenden Estern von Cyclopropancarbonsäuren ist seit langem bekannt, daß sie insektizide Eigenschaften besitzen. Diese Verbindungen wurden aber allzu leicht durch UV-Licht abgebaut, so daß sie in der Landwirtschaft ohne viel Nutzen waren. Einige Gruppen von synthetischen Verbindungen auf der Basis von Cyclopropancarbonsäuren (wie z.B. diejenigen, die in den GB-PSen 1 243 858 und 1 413 491 beschrieben sind) wurden entwickelt, um Verbindungen aufzufinden, die eine für die allgemeine Anwendung als landwirtschaftliche Insektizide ausreichende Stabilität aufweisen.

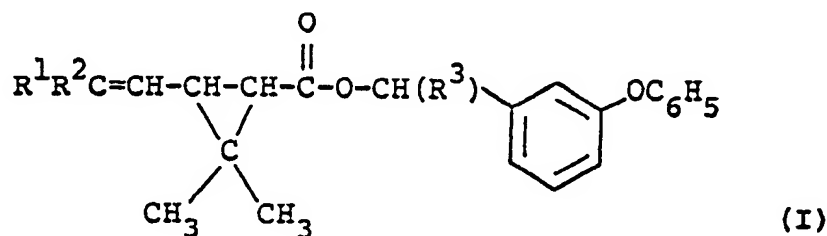
Es wurde nunmehr gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel:



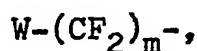
worin R^1 und R^2 beide für Halogenoalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen stehen oder worin eines der Symbole R^1 und R^2 für Halogenoalkyl und das andere für Halogen oder Methyl steht und worin R für Phenoxybenzyloxy, das gegebenenfalls in der α -Stellung durch Cyano oder Äthynyl substituiert ist, steht, sehr gute insektizide Eigenschaften und eine gute Beständigkeit gegenüber Abbau durch Licht besitzen und daß ähnliche Verbindungen, worin R für Hydroxy oder Alkoxy mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder Halogen steht, als Zwischenprodukte für die Herstellung von Insektiziden brauchbar sind. Wenn R Phenoxybenzyloxy oder α -substituiertes Phenoxybenzyloxy ist, dann besteht es vorzugsweise aus 3-Phenoxybenzyl-

oxy oder α -substituiertem 3-Phenoxybenzyloxy.

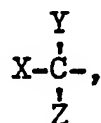
Demgemäß betrifft die Erfindung in einer Erscheinungsform Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:

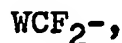


wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist und m den Wert 1 oder 2 hat, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Fluor, Chlor oder Brom oder eine Gruppe der Formel:



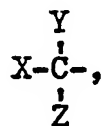
wobei X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Chlor sind, steht, und R^3 für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl steht.

Eine bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Verbindungen wird durch diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel I oben gebildet, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



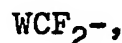
wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere

der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



wobei X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht und R^3 für Wasserstoff oder Cyano steht. Innerhalb dieser bevorzugten Gruppe von Verbindungen werden diejenigen besonders bevorzugt, worin R^1 und R^2 beide für Trifluoromethyl stehen.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen innerhalb des Bereichs der Erfindung wird durch diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel I oben gebildet, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Fluor, Chlor oder Brom steht und R^3 für Wasserstoff oder Cyano steht. Besonders bevorzugte Verbindungen innerhalb dieser Gruppe sind diejenigen, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für Trifluoromethyl und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Chlor oder Brom steht.

Für einen Fachmann ist es klar, daß Verbindungen der Formel I in verschiedenen geometrischen und stereoisomeren Formen existieren können. Es gibt cis- und trans-Isomere, die sich aus dem Substitutionsschema des Cyclopropanrings ergeben, und E- und Z-Isomere, die sich aus der substituierten Vinylgruppe ergeben, wenn R^1 nicht das Gleiche wie R^2 ist. Weiterhin können zwei der drei Kohlenstoffatome des Cyclopropans in entweder der R- oder der S-Konfiguration existieren, da sie asymmetrisch substituiert sind. Wenn außerdem R^3 nicht für Wasserstoff steht, dann kann das Kohlenstoffatom, an welches es gebunden ist, ebenfalls in entweder

der R- oder der S-Konfiguration existieren.

So gibt es also für Verbindungen der Formel I, worin R^1 und R^2 gleich sind und R^3 für Wasserstoff steht, vier isomere Möglichkeiten, die aus der Substitution am Cyclopropanring resultieren. Diese können anhand ihrer absoluten Konfiguration als (1R,3R), (1R,3S), (1S,3S) und (1S,3R) bezeichnet werden. Wenn R^3 nicht für Wasserstoff steht, gibt es acht mögliche Isomere, da jede der vier möglichen Cyclopropanringkonfigurationen in zwei Formen existieren muß, eine entsprechend der S-Konfiguration und eine entsprechend der R-Konfiguration des Kohlenstoffatoms, welches die Gruppe R^3 trägt. Wenn alternativ R^3 für Wasserstoff steht und R^1 nicht das gleiche ist wie R^2 , dann gibt es wiederum acht isomere Möglichkeiten, da jede der vier möglichen Cyclopropanringkonfigurationen in zwei Formen existieren muß, eine entsprechend der Z-Konfiguration und eine entsprechend der E-Konfiguration der Vinylgruppe.

Wenn schließlich R^1 nicht das gleiche wie R^2 ist und wenn R^3 nicht Wasserstoff ist, dann kann jede Verbindung in 16 isomeren Formen existieren.

In der Tabelle I sind erfindungsgemäße Verbindungen aufgeführt. Eine jede der aufgeführten Verbindungen ist ein racemisches Gemisch von (+)- und (-)-Isomeren, obwohl ein Unterschied gemacht wird zwischen cis- und trans-Substitution am Cyclopropanring und E- und Z-Substitution in der Vinylgruppe, sofern diese anwesend ist.

Die Verbindungen der Formel der Tabelle I entsprechen alle der folgenden Formel:

Erf. 11.11.68

2802962

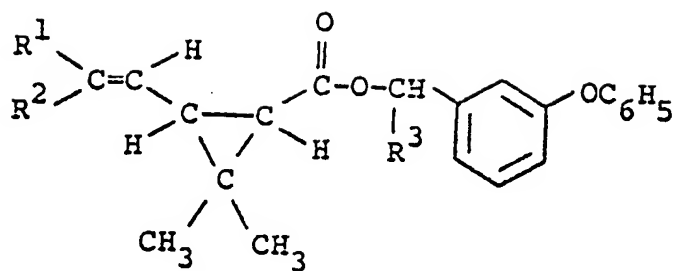


Tabelle I

Verbindung Nr.	R ¹	R ²	R ³	Konfiguration der Cyclopropanring- substituenten
1	CF ₃	CF ₃	CN	cis
2	CF ₃	CF ₃	CN	trans
3	CF ₃	CF ₃	H	cis
4	CF ₃	CF ₃	H	trans
5	CHF ₂	CHF ₂	H	cis
6	CHF ₂	CHF ₂	H	trans
7	CHF ₂	CHF ₂	CN	cis
8	CHF ₂	CHF ₂	CN	trans
9	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	H	cis
10	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	H	trans
11	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	CN	cis
12	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	CN	trans

Fortsatzung Tabelle I

13	CF ₃	CF ₃	C≡CH	cis
14	CF ₃	CF ₃	C≡CH	trans
15	CHF ₂	CF ₃	CN	cis
16	CF ₃	CHF ₂	CN	cis
17	CHF ₂	CF ₃	CN	trans
18	CF ₃	CHF ₂	CN	trans
19	CH ₃	CF ₃	CN	cis
20	CF ₃	CH ₃	CN	cis
21	CH ₃	CF ₃	CN	trans
22	CF ₃	CH ₃	CN	trans
23	CH ₃	CF ₃	H	cis
24	CF ₃	CH ₃	H	cis

Fortsetzung Tabelle I

25	CH ₃	CF ₃	H	trans
26	CF ₃	CH ₃	H	trans
27	CHF ₂	CF ₂ Cl	CN	cis
28	CF ₂ Cl	CHF ₂	CN	cis
29	CHF ₂	CF ₂ Cl	CN	trans
30	CF ₂ Cl	CHF ₂	CN	trans
31	CF ₃	Cl	CN	cis
32	Cl	CF ₃	CN	cis
33	CF ₃	Cl	CN	trans
34	Cl	CF ₃	CN	trans
35	CF ₃	Cl	H	cis
36	Cl	CF ₃	H	cis

Fortsetzung Tabelle I

37	CF ₃	Cl	H	trans
38	Cl	CF ₃	H	trans
39	CF ₂ Cl	Cl	H	cis
40	Cl	CF ₂ Cl	H	cis
41	CF ₂ Cl	Cl	H	trans
42	Cl	CF ₂ Cl	H	trans
43	CF ₂ Cl	Cl	CN	cis
44	Cl	CF ₂ Cl	CN	cis
45	CF ₂ Cl	Cl	CN	trans
46	Cl	CF ₂ Cl	CN	trans
47	CF ₂ Cl	F	CN	cis
48	CF ₂ Cl	F	CN	trans

Fortsetzung Tabelle I

49	CF ₂ Cl	F	H	cis
50	CF ₂ Cl	F	H	trans
51	ClCF ₂ CF ₂	Cl	CN	cis
52	ClCF ₂ CF ₂	Cl	CN	trans
53	CF ₃ CF ₂	Cl	CN	trans
54	CF ₃	Br	CN	cis
55	Br	CF ₃	CN	cis
56	CF ₃	Br	CN	trans
57	Br	CF ₃	CN	trans
58	CF ₃	Cl	C≡CH	cis
59	Cl	CF ₃	C≡CH	cis
60	CF ₃	Cl	C≡CH	trans
61	Cl	CF ₃	C≡CH	trans

Besonders brauchbare erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I sind:

(\pm)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester;

(\pm)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester;

(\pm)-cis/trans-3-(3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester;

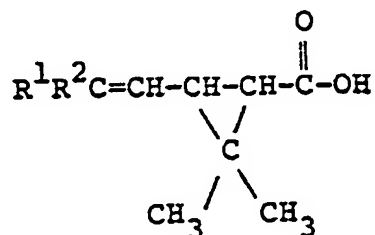
(\pm)-cis/trans-3-(3-Bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester;

(\pm)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoro-prop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester und

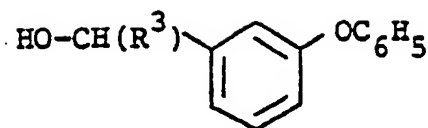
(\pm)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind Ester und können durch herkömmliche Veresterungsverfahren hergestellt werden, wovon einige Beispiele angegeben sein sollen.

(a) Eine Säure der Formel:

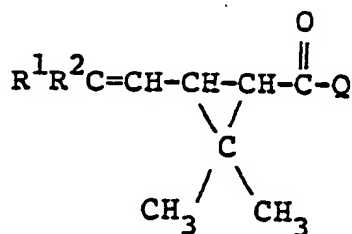


worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, kann direkt mit einem Alkohol der Formel:

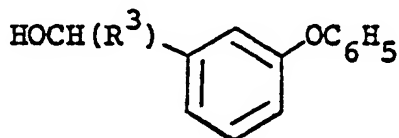


worin R^3 für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl steht, umgesetzt werden, wobei die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart eines sauren Katalysators, wie z.B. trockener Chlorwasserstoff, ausgeführt wird.

(b) ein Säurehalogenid der Formel:

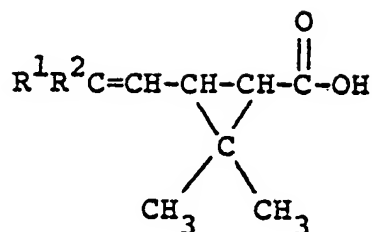


worin Q für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht und R^1 und R^2 eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzen, kann mit einem Alkohol der Formel:

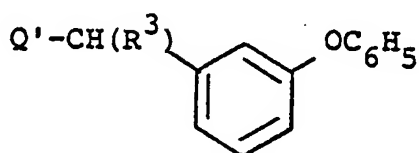


worin R^3 für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl steht, umgesetzt werden, wobei die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart einer Base, wie z.B. Pyridin, einem Alkalimetallhydroxid oder -carbonat oder einem Alkalimetallalkoxid, ausgeführt wird. Gemäß einer Alternative, wenn R^3 für Cyano steht, kann ein Gemisch aus einem Alkalimetallcyanid und 3-Phenoxybenzaldehyd anstelle von α -Cyano-3-phenoxybenzyl-alkohol verwendet werden.

(c) Eine Säure der Formel:

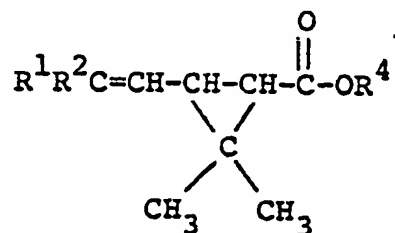


oder vorzugsweise ein Alkalimetallsalz davon kann mit einem Halogenid der Formel:

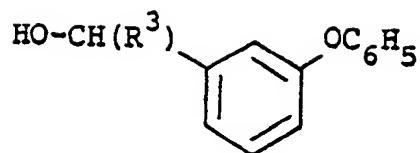


worin Q' für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht und R³ für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl steht, oder mit dem quaternären Ammoniumsalz, das sich von einem solchen Halogenid mit tertiären Aminen, wie z.B. Pyridin, oder einem Trialkylamin, z.B. Triäthylamin, ableitet, umgesetzt werden.

(d) Ein Niederalkylester der Formel:



worin R⁴ für Niederalkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl oder Äthyl, steht und R¹ und R² eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzen, kann mit einem Alkohol der Formel:



zur Bewirkung einer Umesterungsreaktion erhitzt werden. Vorzugsweise wird das Verfahren in Gegenwart eines geeigneten Katalysators ausgeführt, wie z.B. eines Alkalimetallalkoxids, wie z.B. Natriummethoxid, oder eines alkylierten Titanderivats, wie z.B. Tetramethyltitanat.

Alle diese herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Estern können unter Verwendung von Lösungsmitteln und Verdünnungsmitteln für die verschiedenen Reaktionsteilnehmer nach Zweckmäßigkeit ausgeführt und beschleunigt oder zu höheren Produktausbeuten gebracht werden, wenn sie bei erhöhten Temperaturen oder in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie z.B. von Phasenübertragungskatalysatoren, ausgeführt werden.

Die Herstellung der einzelnen Isomeren kann in der gleichen Weise ausgeführt werden, wobei jedoch von den entsprechenden einzelnen Isomeren von Verbindungen der Formel II ausgegangen wird. Diese können durch herkömmliche Isomertrennungstechniken von Isomergemischen erhalten werden. So können cis- und trans-Isomere durch fraktionierte Kristallisation der Carbonsäuren oder der Salze derselben getrennt werden, während die verschiedenen optisch aktiven Arten durch fraktionierte Kristallisation von Salzen der Säuren mit optisch aktiven Aminen und anschließende Regenerierung der optisch reinen Säure erhalten werden können.

Die optisch reinen isomeren Formen der Säure (oder ihrer äquivalenten Säurechloride oder Ester) können dann mit 3-Phenoxybenzylalkohol umgesetzt werden, wobei die Verbindungen der Formel I in Form des einzelnen reinen Isomers erhalten werden. Im Falle von α -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol wird das Produkt ein Gemisch aus zwei Isomeren sein, da es nicht möglich ist, optisch reinen α -

Cyano-3-phenoxybenzyl-alkohol mit der Säure oder deren Äquivalent ohne Racemisierung des Alkohols durchzuführen. Typische Produkte dieses Verfahrens sind:

(1R,3R)-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester und

(1R,3S)-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester.

Diese Verbindungen sind als Insektizide besonders brauchbar.

Die Herstellung von einzelnen Isomeren dieser Verbindungen kann dadurch erreicht werden, daß man das optisch reine Säurechlorid herstellt und mit (+)-3-Phenoxymandelsäureamid umsetzt, wobei der entsprechende (+)- α -Carboxamidoester erhalten wird. Die beiden isomeren Ester können durch fraktionierte Kristallisation getrennt und einzeln einer Dehydratation zum entsprechenden α -Cyano-3-phenoxybenzylester unterworfen werden. Auf diese Weise können die folgenden einzelnen Isomere erhalten werden:

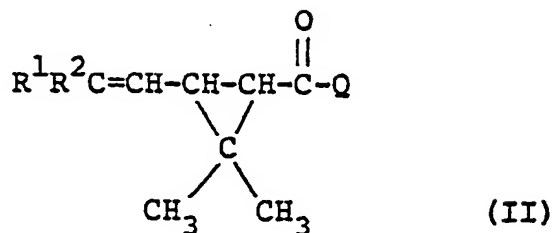
(1R,3R)-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester und

(1R,3S)-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester,

bei denen es sich wahrscheinlich um die insektizid am wirksamsten Isomere dieser betreffenden Verbindungen handelt.

Die verschiedenen oben aufgeführten Cyclopropanverbindungen von denen ausgeführt wurde, daß sie sich als Zwischenprodukte bei den Verfahren eignen, durch welche die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I hergestellt werden können, sind selbst neue Verbindungen.

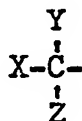
Die Erfindung betrifft deshalb weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist und m den Wert 1 oder 2 hat, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für Fluor, Chlor oder Brom oder eine Gruppe der Formel:

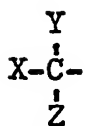


worin X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Chlor sind, steht und Q für Hydroxy, Niederalkoxy mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Brom steht.

Eine bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Zwischenprodukten wird durch diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel II oben gebildet, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:

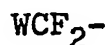


wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere der Symbole R^1 und R^2 für eine Gruppe der Formel:



wobei X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht und Q für Hydroxy, Niederalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Brom steht. Innerhalb dieser bevorzugten Gruppe von Verbindungen werden diejenigen besonders bevorzugt, worin R¹ und R² beide für Trifluoromethyl stehen.

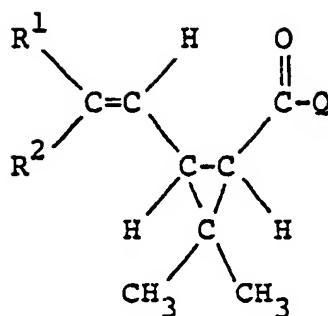
Eine weitere bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Zwischenprodukten wird durch diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel II oben gebildet, worin eines der Symbole R¹ und R² für eine Gruppe der Formel:



wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist, steht und das andere der Symbole R¹ und R² für Fluor, Chlor oder Brom steht und Q für Hydroxy, Niederalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Brom steht. Besonders bevorzugte Verbindungen innerhalb dieser Gruppe sind diejenigen, worin eines der Symbole R¹ und R² für Trifluoromethyl und das andere für Chlor oder Brom steht.

Die Verbindungen der Formel II können ebenfalls in verschiedenen geometrischen und stereoisomeren Formen existieren, und zwar in der gleichen Weise wie die Verbindungen der Formel I. So gibt es cis- und trans-Isomere, die sich aus dem Substitutionsschema des Cyclopropanrings ergeben, und E- und Z-Isomere, die sich aus der substituierten Vinylgruppe ergeben, wenn R¹ nicht das gleiche wie R² ist. Zusätzlich können zwei der drei Kohlenstoffatome des Cyclopropanrings in entweder der R- oder der S-Konfiguration existieren, da sie asymmetrisch substituiert sind.

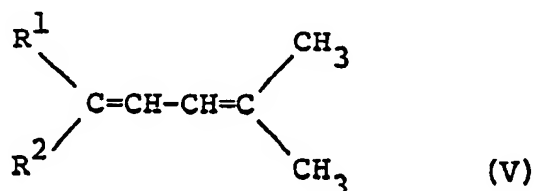
Beispiele für spezielle erfindungsgemäße Zwischenprodukte sind solche der allgemeinen Formel:



worin R^1 und R^2 die Bedeutungen besitzen, die in der Tabelle I oben für die entsprechenden Verbindungen der Formel I angegeben wurden, worin Q für Chlor, Hydroxy oder Äthoxy steht.

Die Verbindungen der Formel II, worin Q für Hydroxy steht, können durch Hydrolyse der Verbindungen der Formel II, worin Q für Niederalkoxy steht, erhalten und durch Umsetzung mit beispielsweise Thionylchlorid oder Thionylbromid in Verbindungen der Formel II, worin Q für Chlor oder Brom steht, umgewandelt werden. Alle Verbindungen der Formel II können entweder direkt oder indirekt zur Herstellung der insektizid aktiven Ester der Formel I gemäß obiger Vorschrift verwendet werden.

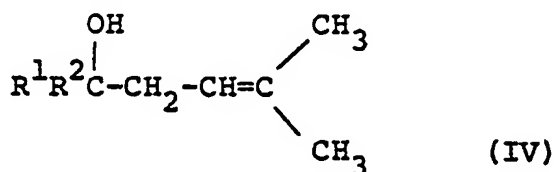
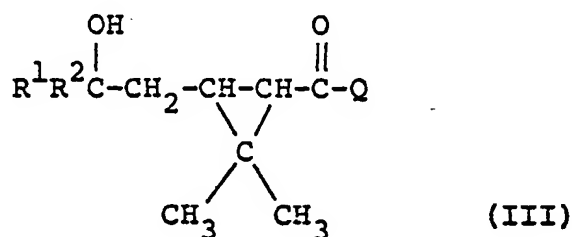
Die Verbindungen der Formel II, worin Q für Niederalkoxy steht, können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren umfaßt die Umsetzung eines Diens der Formel:



mit einem Niederalkylester von Diazoessigsäure. Dies ergibt die gewünschte Verbindung der Formel II direkt. Das Verfahren wird zweckmäßig unter Verwendung eines Überschusses des Diens als Lösungsmittel für den Diazoessigsäure-alkylester in Gegenwart

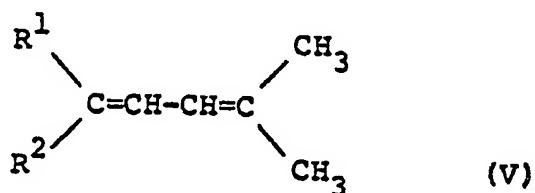
eines Metallkatalysators, wie z.B. pulverisiertes Kupfer oder pulverisierte Kupferbronze, ausgeführt.

Gemäß einer Abwandlung des obigen Verfahrens kann eine Verbindung der Formel III durch Umsetzung des ungesättigten Alkohols der Formel IV mit einem Diazoessigsäure-niederalkylester erhalten und durch Dehydratisierung mit einem chemischen Dehydratisierungsmittel, wie z.B. Phosphorpentoxid, in eine Verbindung der Formel II, worin Q für Niederalkoxy steht, umgewandelt werden.

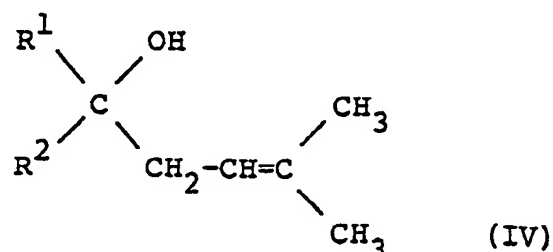


Diese Variante des Diazoessigsäureesterverfahrens ist nicht auf die Herstellung von Verbindungen anwendbar, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für Halogen steht, ist aber sehr nützlich für die Herstellung von Verbindungen, worin R^1 und R^2 beide Trifluoromethyl sind oder worin eines der Symbole R^1 und R^2 Trifluoromethyl und das andere Difluoromethyl ist.

Gemäß einer weiteren Erscheinungsform betrifft die Erfindung Verbindungen der Formel:

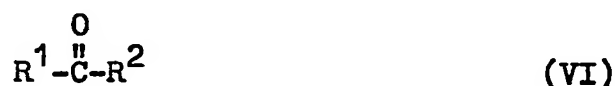


worin R^1 und R^2 die oben für die Verbindungen der Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, und Verbindungen der Formel:



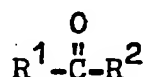
worin R^1 für Trifluoromethyl steht und R^2 für Trifluoromethyl oder Difluoromethyl steht.

Die Verbindungen der Formel IV können dadurch erhalten werden, daß man ein Keton der Formel:



mit 3-Methylbut-1-en, vorzugsweise unter Druck, umgesetzt. Die entsprechenden Verbindungen der Formel V können durch Dehydratisierung, beispielsweise mit Phosphorpentoxid, von Verbindungen der Formel IV erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel V, worin R^1 und R^2 beide für Halogenoalkyl stehen oder worin eines der Symbole R^1 und R^2 für Halogenoalkyl und das andere für Methyl steht, können auch dadurch erhalten werden, daß man das entsprechende Keton der Formel:



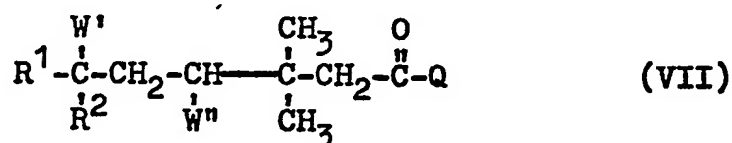
mit dem Ylid, das durch Behandlung eines 3,3-Dimethylallyltriphenylphosphonium-halogenids, vorzugsweise des Chlorids oder Bromids, mit einem geeigneten Dehydrohalogenierungsmittel, wie z.B. einer

Alkylolithiumverbindung, z.B. n-Butyllithium, umgesetzt. Das Phosphoniumhalogenid kann durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit einem 3,3-Dimethylallylhalogenid erhalten werden. Diene, die durch dieses Verfahren erhalten werden können, umfassen solche der Formel V, worin R^1 und R^2 eine der in der folgenden Tabelle angegebenen Bedeutungen besitzen:

R^1	R^2
CF_3	CF_3
CHF_2	CHF_2
CF_3	CHF_2
CF_3	CH_3
CF_2Cl	CF_2Cl
CHF_2	CF_2Cl

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind 5-Hydroxy-2-methyl-6,6,6-trifluoro-5-trifluoromethylhex-2-en und 5-Hydroxy-2-methyl-6,6-difluoro-5-trifluoromethylhex-2-en. Diese können zu 2-Methyl-6,6,6-trifluoro-5-trifluoromethylhexa-2,4-dien und 2-Methyl-6,6-difluoro-5-trifluoromethylhexa-2,4-dien als Beispiele von Verbindungen der Formel V dehydratisiert werden.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II, worin Q für Alkoxy steht, umfaßt den durch eine Base induzierten Ringschluß einer Verbindung der Formel:



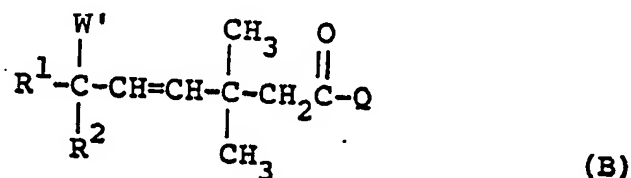
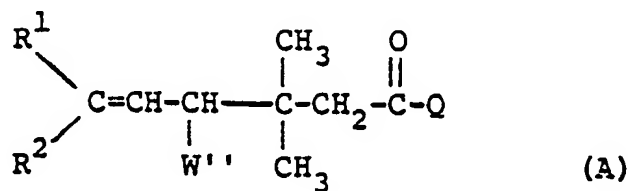
worin R^1 und R^2 eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzen, Q für Alkoxy steht und W' und W'' beide entweder für Fluor, Chlor

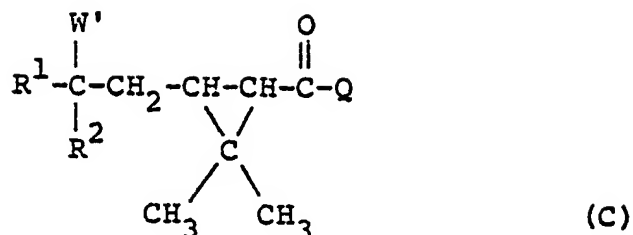
oder Brom stehen, vorausgesetzt, daß W' für Brom steht, wenn R² Brom ist.

Geeignete Basen für die Durchführung des Verfahrens sind tertiäre Amine, wie Pyridin, Triäthylamin, Diäthylanilin und N-Methylpiperidin, und auch Alkalimetall-niederalkoxide, das sind solche mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Natriummethoxid, Natriumäthoxid und Natrium- und Kalium-t-butoxid. Diese Stufe wird zweckmäßig in einem Verdünnungs- oder Lösungsmittel für den Reaktionsteilnehmer und die Base ausgeführt. Eine besonders zweckmäßige Weise für die Durchführung dieses Verfahrens besteht darin, eine Lösung der Verbindung der Formel III in einem Alkohol, der dem verwendeten Alkalimetallalkoxid entspricht, während eines Zeitraums von 0,5 bis 20 h zu behandeln.

Mindestens 2 Mol Base sind erforderlich, um die Verbindungen der Formel VII in die Verbindungen der Formel II, worin R für Alkoxy steht, umzuwandeln, und dies umfaßt zwei Stufen, nämlich Cyclisierung und β -Eliminierung von Halogenwasserstoff, aber es ist nicht klar, in welcher Reihenfolge diese beiden Stufen ablaufen, oder ob sie nicht sogar gemeinsam ablaufen.

Wenn das Verfahren unter Verwendung von nur einem molaren Äquivalent der Base ausgeführt ist, dann werden drei verschiedene Produkte entsprechend den folgenden Formeln:



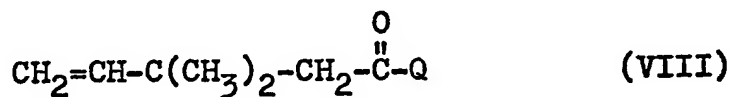


erhalten.

Eine jede dieser Arten ergibt bei Behandlung mit einem weiteren molaren Äquivalent einer Base die Verbindung der Formel III, weshalb die Erfindung gemäß einer weiteren Erscheinungsform ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II, worin Q für Alkoxy steht, betrifft, wobei eine Verbindung der Formel A, B oder C mit mindestens einem molaren Äquivalent einer Base umgesetzt wird.

Zwar kann das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung aller Verbindungen der Formel II, worin Q für Alkoxy steht, verwendet werden, aber es eignet sich besonders für die Herstellung von Verbindungen, worin eines der Symbole R^1 und R^2 für ein Halogenatom steht.

Die Verbindungen der Formel VII, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung der Verbindungen der Formel II brauchbar sind, können dadurch hergestellt werden, daß man eine Verbindung der Formel:



worin Q für Alkoxy steht, mit einer Verbindung der Formel:

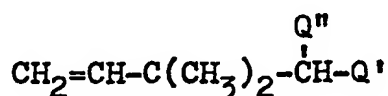


worin R^1 , R^2 , W^1 und W'' eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzen, in Gegenwart eines radikalischen Initiators umgesetzt. Hierbei kann es sich um einen physikalischen Initiator, wie z.B. Bestrahlung mit einer geeigneten Lichtquelle, wie z.B. einer UV-Lichtquelle, oder um einen herkömmlichen chemischen radikalischen Katalysator, wie z.B. Benzoylperoxid oder Azobisisobutyronitril, handeln. Das Verfahren kann zweckmäßig unter Verwendung eines Überschusses der Verbindung der Formel V als Verdünnungsmittel bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 120°C, während Zeiten von 1 bis 20 h ausgeführt werden, und zwar gegebenenfalls in einem abgeschlossenen System und unter dem autogenen Druck der Reaktion.

Eine besonders brauchbare Verbindung der Formel VIII ist 3,3-Dimethylpent-4-ensäure-äthylester, obwohl auch andere Niederalkylester verwendet werden können.

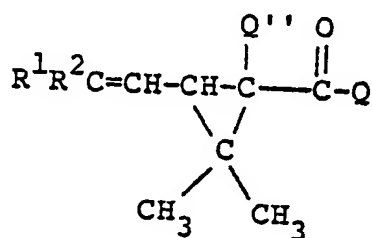
Der Ester von 3,3-Dimethylpent-4-ensäure der Formel VIII kann durch andere Verbindungen ersetzt werden, in denen die Carboxylatfunktion durch eine äquivalente Funktion ersetzt wird, worunter eine funktionelle Gruppe zu verstehen ist, die nicht das oben aufgeführte Verfahren stört, die aber abschließend chemisch durch Oxidation oder Hydrolyse modifiziert werden kann, so daß die Carbonsäure erhalten wird. Beispiele für solche Gruppen sind die Nitril-, Acetyl- oder Formylgruppen.

Alternativ kann die Verbindung der Formel VIII durch eine Verbindung der Formel:



worin Q' für Alkoxycarbonyl, Cyano oder Acetyl steht und Q'' für Cyano oder Alkoxycarbonyl steht, ersetzt werden.

Noch ein anderes Verfahren, durch welches die Verbindungen der Formel II, worin Q für Alkoxy steht, hergestellt werden können, umfaßt die Umsetzung eines Diens der Formel V mit einem Alkylmalonat in Gegenwart eines reduzierbaren Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Salzes, das ausgewählt ist aus Halogeniden von Metallen der Gruppe I und der Gruppe II, wie z.B. Lithiumchlorid oder Calciumchlorid. Das erste Produkt, welches die Formel:



aufweist, worin R^1 , R^2 und Q'' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und Q für Alkoxy steht, kann durch herkömmliche Hydrolyse- und Veresterungsverfahren in die gewünschten Produkte der Formel II überführt werden.

Beispiele für Verbindungen der Formel IX, die in den obigen Verfahren brauchbar sind, sind Hexafluoroäthan, Chloropentafluoroäthan, 1,1-Dichlorotetrafluoroäthan, 1,2-Dichlorotetrafluoroäthan, 1,1,1-Trichlorotrifluoroäthan, 1,1,2-Trichlorotrifluoroäthan, 1,1,1-Tribromotrifluoroäthan, 1,1,1,3-Tetrachlorotetrafluoropropan und 1,1,3-Trichloropentafluoropropan.

Wenn die verschiedenen Verfahren zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel II ausgeführt werden, dann sind die Produkte üblicherweise Gemische der verschiedenen geometrischen Isomere. So kann das Verfahren zu einem Gemisch aus den cis- und trans-Isomeren führen, wobei oftmals eine Form überwiegt, und in den Fällen, in denen R^1 nicht das gleiche ist wie R^2 , aus den Z- und E-Isomeren von sowohl cis- als auch trans-Formen, wobei wiederum oftmals eine der Formen überwiegt.

Wenn nicht diese Formen durch irgendwelche physikalische Verfahren getrennt werden, z.B. durch fraktionierte Kristallisation der Carbonsäuren, dann werden die Endprodukte der Formel I ebenfalls aus Gemischen der verschiedenen Isomeren bestehen, die mehr als eine der Verbindungen der Tabelle I enthalten. Typische Beispiele für insektizid aktive Produkte, von denen die meisten Gemische aus mehr als einer Verbindung sind, wurden hergestellt, einschließlich der in der Folge aufgeführten:

Produkt Nr. 1: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 1 und 4 Teilen Verbindung Nr. 2.

Produkt Nr. 2: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 1 und 1 Teil Verbindung Nr. 2.

Produkt Nr. 3: Verbindung Nr. 2 alleine.

Produkt Nr. 4: Verbindung Nr. 1 alleine.

Produkt Nr. 5: Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 31 und 1 Teil Verbindung Nr. 32.

Produkt Nr. 6: Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 31, 1 Teil Verbindung Nr. 32, 19 Teilen Verbindung Nr. 33 und 1 Teil Verbindung Nr. 34.

Produkt Nr. 7: Gemisch aus 11 Teilen Verbindung Nr. 3 und 14 Teilen Verbindung Nr. 4.

Produkt Nr. 8: Gemisch aus den Verbindungen Nr. 15, 16, 17 und 18 (Zusammensetzung unbestimmt).

Produkt Nr. 9: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 39 und 1 Teil Verbindung Nr. 41.

Produkt Nr. 10: Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 43, 1 Teil Verbindung Nr. 44, 19 Teilen Verbindung Nr. 45 und 1 Teil Verbindung Nr. 46.

Produkt Nr. 11: Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 43 und 1 Teil Verbindung Nr. 44.

Produkt Nr. 12: Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 39 und 1 Teil Verbindung Nr. 40.

- Produkt Nr.13: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 19, 9 Teilen Verbindung Nr. 20, 1 Teil Verbindung Nr. 21 und 9 Teilen Verbindung Nr. 22.
- Produkt Nr.14: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 23, 9 Teilen Verbindung Nr. 24, 1 Teil Verbindung Nr. 25 und 9 Teilen Verbindung Nr. 26.
- Produkt Nr.15: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 47 und 1 Teil Verbindung Nr. 48.
- Produkt Nr.16: Verbindung Nr. 47.
- Produkt Nr.17: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 49 und 1 Teil Verbindung Nr. 50.
- Produkt Nr.18: Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 1 und 2 Teilen Verbindung Nr. 2.
- Produkt Nr.19: Gemisch aus 3 Teilen Verbindung Nr. 5 und 2 Teilen Verbindung Nr. 6.
- Produkt Nr.20: Gemisch aus 3 Teilen Verbindung Nr. 7 und 2 Teilen Verbindung Nr. 8.
- Produkt Nr.21: Gemisch aus 9 Teilen Verbindung Nr. 35, 1 Teil Verbindung Nr. 36, 6 Teilen Verbindung Nr. 37 und 4 Teilen Verbindung Nr. 38.
- Produkt Nr.22: Gemisch aus 9 Teilen Verbindung Nr. 51 und 1 Teil Verbindung Nr. 52.
- Produkt Nr.23: Verbindung Nr. 53 alleine.
- Produkt Nr.24: Gemisch aus 7 Teilen Verbindung Nr. 9 und 13 Teilen Verbindung Nr. 10.
- Produkt Nr.25: Gemisch aus 7 Teilen Verbindung Nr. 11 und 13 Teilen Verbindung Nr. 12.
- Produkt Nr.26: Gemisch unbestimmter Zusammensetzungen von Verbindungen Nr. 27, 28, 29 und 30.
- Produkt Nr.27: Gemisch aus 10 Teilen der Verbindung Nr. 54, 1 Teil der Verbindung Nr. 55, 10 Teilen der Verbindung Nr. 56 und 1 Teil der Verbindung Nr. 57.

Produkt Nr.28: Gemisch aus 10 Teilen Verbindung Nr. 58, 1 Teil Verbindung Nr. 59, 10 Teilen Verbindung Nr. 60 und 1 Teil Verbindung Nr. 61.

Produkt Nr.29: Gemisch aus 2 Teilen Verbindung Nr. 13 und 3 Teilen Verbindung Nr. 14.

Die Verbindungen der Formel I können dazu verwendet werden, einen Befall von Insektenschädlingen und anderen wirbellosen Schädlingen, wie z.B. Acaridschädlingen, zu bekämpfen und zu kontrollieren. Die Insekten- und Acaridschädlinge, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen bekämpft und unter Kontrolle gebracht werden können, umfassen solche Schädlinge, die in der Landwirtschaft (der Ausdruck umfaßt den Anbau von Früchten für Nahrungs- und Faserprodukte, Gartenbau und die Tierzucht), Forstwirtschaft und der Lagerung von Produkten pflanzlichen Ursprungs, wie z.B. Früchte, Getreide und Bauholz, auftreten, und auch solche Schädlinge, die bei der Übertragung von Krankheiten bei Mensch und Tier eine Rolle spielen.

Um die Verbindungen auf den Lebensbereich der Schädlinge aufzubringen, werden sie üblicherweise in Zusammensetzungen formuliert, welche zusätzlich zu dem insektizid aktiven Bestandteil oder den insektizid aktiven Bestandteilen der Formel I ein oder mehrere geeignete Verdünnungs- oder Trägermittel und/oder oberflächenaktive Mittel enthalten. Diese Zusammensetzungen können auch andere pestizide Stoffe enthalten, wie z.B. ein anderes Insektizid oder Acaricid oder ein Fungizid. Sie können weiterhin auch einen Insektizidsynergisten enthalten, wie z.B. Dodecylimidazol, Safran oder Piperonylbutoxid.

Die Zusammensetzungen können in Form von Stäubepulvern vorliegen, in denen der aktive Bestandteil mit einem festen Verdünnungs- oder Trägermittel, wie z.B. Kaolin, Bentonit, Kieselgur oder Talkum, gemischt ist. Sie können auch die Form von Granulaten aufweisen, wobei der aktive Bestandteil auf ein poröses granulares Material, wie z.B. Bimsstein, absorbiert ist.

Alternativ können die Zusammensetzungen die Form von flüssigen Präparaten besitzen, die als Tauchmittel oder Spritzmittel angewendet werden, bei denen es sich im allgemeinen um wäßrige Dispersionen oder Emulsionen des aktiven Bestandteils in Gegenwart eines oder mehrerer bekannter Netzmittel, Dispergiermittel oder Emulgiermittel (oberflächenaktive Mittel) handelt.

Die Netzmittel, Dispergiermittel und Emulgiermittel können kationischer, anionischer oder nicht-ionischer Art sein. Geeignete Mittel der kationischen Type sind beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Cetyltrimethyl-ammonium-bromid. Geeignete Mittel der anionischen Type sind z.B. Seifen, Salze von aliphatischen Monoestern der Schwefelsäure, wie z.B. Natrium-laurylsulfat, Salze von sulfonierten aromatischen Verbindungen, wie z.B. Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-, Calcium- und Ammonium-lignosulfonat, Butylnaphthalinsulfonat und ein Gemisch aus den Natriumsalzen von Diisopropyl- und Triisopropyl-naphthalinsulfonat. Geeignete Mittel der nicht-ionischen Type sind beispielsweise die Kondensationsprodukte von Äthylenoxid mit Fettalkoholen, wie z.B. Oleylalkohol oder Cetylalkohol, oder mit Alkylphenolen, wie z.B. Octylphenol, Nonylphenol und Octylcresol. Andere nicht-ionische Mittel sind die Teilester, die sich von langkettigen Fettsäuren und Hexitanhydriden ableiten, die Kondensationsprodukte dieser Teilester mit Äthylenoxid und die Lecithine.

Die Zusammensetzungen können dadurch hergestellt werden, daß man den aktiven Bestandteil in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. einem ketonischen Lösungsmittel, z.B. Diacetonalkohol, oder einem aromatischen Lösungsmittel, z.B. Trimethylbenzol, auflöst und das so erhaltene Gemisch in Wasser einbringt, welches eines oder mehrere bekannte Netzmittel, Dispergiermittel oder Emulgiermittel enthalten kann. Andere geeignete organische Lösungsmittel sind Dimethylformamid, Äthylendichlorid, Isopropylalkohol, Propylenglycol und andere Glycole, Diacetonalkohol, Toluol, Kerosin, weißes Öl, Methylnaphthalin, die Xylole und Trichloroäthylen, N-Methyl-2-pyrrolidon und Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA).

Die als Spritzmittel zu verwendenden Zusammensetzungen können auch die Form von Aerosolen aufweisen, wobei die Formulierung in einem Behälter unter Druck in Gegenwart eines Treibmittels, wie z.B. Fluorotrichloromethan oder Dichlorodifluoromethan, gehalten wird. Die Zusammensetzungen, die in Form von wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen verwendet werden sollen, werden im allgemeinen in Form eines Konzentrats geliefert, das einen hohen Anteil des aktiven Bestandteils oder der aktiven Bestandteile enthält, wobei das Konzentrat vor der Verwendung mit Wasser verdünnt wird. Diese Konzentrate müssen oftmals lange Lagerzeiten aushalten und nach einer solchen Lagerung noch mit Wasser verdünnt werden können, wobei sie wäßrige Präparate ergeben sollen, die während einer ausreichenden Zeit homogen bleiben, daß sie durch eine herkömmliche Spritzvorrichtung angewendet werden können. Die Konzentrate können 10 bis 85 Gew.-% des aktiven Bestandteils oder der aktiven Bestandteile enthalten. Wenn sie zur Herstellung von wäßrigen Präparaten verdünnt werden, dann enthalten solche Präparate verschiedene Mengen des aktiven Bestandteils, was von dem vorgesehenen Zweck abhängt.

Für landwirtschaftliche oder gartenbauliche Zwecke ist ein wäßriges Präparat, das zwischen 0,0001 und 0,1 Gew.-% des aktiven Bestandteils enthält, besonders brauchbar.

Bei der Verwendung werden die Zusammensetzungen auf die Schädlinge, auf den Aufenthaltsort der Schädlinge, auf den Lebensbereich der Schädlinge oder auf wachsende Pflanzen, denen ein Befall durch Schädlinge droht, durch irgendein bekanntes Verfahren zum Aufbringen von pestiziden Zusammensetzungen, beispielsweise durch Stäuben oder Spritzen, angewendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind gegenüber einer großen Reihe von Insekten und anderen wirbellosen Schädlingen giftig, wie z.B. gegenüber den folgenden:

Aphis fabae (Blattlaus)

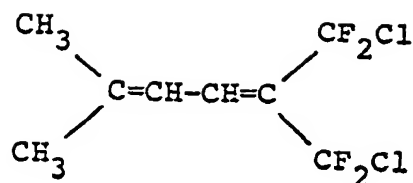
Megoura viciae (Blattlaus)
 Aedes aegypti (Moskito)
 Dysdercus fasciatus (Capside)
 Musca domestica (Hausfliege)
 Pieris brassicae (Kohlweißling, Larve)
 Plutella maculipennis (Raupenrückenmotte, Larve)
 Phaedon cochleariae (Senfkäfer)
 Telarius cinnabarinus (karminrote Spinnenmilbe)
 Aonidiella spp. (Schorfinsekten)
 Trialeuroides spp. (weiße Fliegen)
 Blattella germanica (Schaben)
 Spodoptera littoralis (Baumwollblattwurm)
 Chortiocetes terminifera (Heuschrecken).

Die Verbindungen der Formel I und die sie enthaltenden Zusammensetzungen haben sich als besonders nützlich erwiesen bei der Bekämpfung von Lepidopteranschädlingen an Baumwolle, wie z.B. Spodoptera spp. und Heliothis spp. Sie eignen sich außerdem bei der Bekämpfung von Insekten- und Acaridschädlingen, welche Haustiere befallen, wie z.B. Lucilia sericata und Ixodidzecken, wie Boophilus spp. Ixodes spp., Amblyomma spp., Rhipicephalus spp. und Dermacentor spp. Sie sind außerdem wirksam bei der Bekämpfung sowohl empfindlicher als auch resistenter Stämme dieser Schädlinge in ihrem ausgewachsenen Zustand, ihrem Larvenzustand und in Zwischenzuständen des Wachstums, und sie können an die infizierten Wirtstiere durch topische, orale oder parenterale Verabreichung abgegeben werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 1-Chloro-1,1-difluoro-2-chlorodifluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien der Formel:



(a) Herstellung von 3,3-Dimethylallyl-triphenylphosphonium-bromid:

Ein Gemisch aus 50,0 g 3,3-Dimethylallyl-bromid, 88,0 g Triphenylphosphin und 500 ml trockenem Toluol wurde 1 h gerührt und auf Rückfluß erhitzt und dann 18 h auf Raumtemperatur gehalten. Die weiße Ausfällung von 3,3-Dimethylallyl-triphenylphosphonium-bromid (Fp 242°C) wurde durch Filtration gesammelt, mit Diäthyläther gewaschen und getrocknet.

(b) Herstellung von 1-Chloro-1,1-difluoro-2-chlorodifluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien:

65,0 ml einer 15%igen (G/G) Lösung von n-Butyl-lithium in Hexan wurden langsam zu einer heftig gerührten Suspension von 65,0 g 3,3-Dimethylallyl-triphenylphosphonium-bromid in 500 ml trockenem Petroläther (Kp 30 bis 40°C) bei 0°C unter einer Stickstoffatmosphäre gegeben, worauf das Gemisch 18 h lang auf Raumtemperatur gehalten wurde. Das Gemisch wurde dann auf 0°C abgekühlt, worauf 31,44 g 1,3-Dichlorotetrafluoroacetone zugegeben wurden. Das Gemisch wurde dann während eines Zeitraums von 2 h auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, worauf die Ausfällung abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde durch Verdampfen konzentriert, bis das Volumen ungefähr 70 ml betrug, und durch eine kurze Aluminiumoxid-Kolonnen hindurchgeführt, worauf das verbliebene Lösungsmittel unter atmosphärischem Druck bei einer Temperatur von 69°C abgedampft wurde. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen, und die bei 79 bis 80°C/20 mm Hg siedende Fraktion wurde gesammelt und durch IR- und NMR-Spektroskopie als 1-Chloro-1,1-difluoro-2-chlorodifluoromethyl-5-methyl-

hexa-2,4-dien identifiziert. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,88 bis 1,94 (m, 6H); 6,3 (d, 1H); 7,08 (d, 1H).

Beispiel 2

Durch ähnliche Verfahren wie dasjenige von Beispiel 1 wurden andere Diene aus den entsprechenden Ketonen wie folgt hergestellt:

- 1) 2-Methyl-5-trifluoromethylhexa-2,4-dien wurde hergestellt aus 1,1,1-Trifluoroaceton. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,76 bis 1,82 (m, 9H); 5,85 bis 6,00 (m, 1H); 6,62 bis 6,78 (m, 1H).
- 2) 1,1-Difluoro-2-chlorodifluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien wurde hergestellt aus 1-Chloro-1,1,2,2-tetrafluoroaceton. IR (flüssiger Film) - 3000, 1650, 1265 cm^{-1} .
- 3) 1,1-Difluoro-2-difluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien wurde hergestellt aus 1,1,3,3-Tetrafluoroaceton. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,90 bis 2,02 (m, 6H); 5,65 bis 7,10 (m, 4H).

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 5-Hydroxy-2-methyl-6,6,6-trifluoro-5-trifluoromethylhex-2-en.

Ein gerührtes Gemisch aus 235 g Hexafluoroaceton und 100 g 3-Methylbut-1-en wurde unter einem Druck von 17 at während eines Zeitraums von 20 h auf 125°C erhitzt. Destillation des Produktgemischs unter vermindertem Druck ergab 5-Hydroxy-2-methyl-6,6,6-trifluoro-5-trifluoromethylhex-2-en als bewegliche farblose Flüssigkeit, Kp 43°C/15 mm Hg.

NMR (CCl_4) p.p.m. 1,77 (d, 6H); 2,58 bis 3,00 (m, 3H); 5,0 bis 5,4 (m, 1H).

Beispiel 4

Durch die Verwendung eines ähnlichen Verfahrens wie im Beispiel 3 wurde 5-Hydroxy-2-methyl-6,6-difluoro-5-trifluoromethylhex-2-en aus Pentafluoroacetone hergestellt. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,78 (d,6H); 2,5 bis 2,75 (m,3H); 5,18 (m,1H); 5,80 (t,1H).

Beispiel 5

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von (+)-cis/trans-3-(2-Hydroxy-3,3,3-trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester.

Eine Lösung von 9,12 g Diazoessigsäure-äthylester in 400 ml Dichloromethan wurde tropfenweise während eines Zeitraums von 48 h in Gegenwart einer katalytischen Menge von wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat bei 110 bis 120°C zu 18,9 g 5-Hydroxy-2-methyl-6,6,6-trifluoro-5-trifluoromethylhex-2-en zugegeben.

Das resultierende Gemisch wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert, wobei mehrere Fraktionen innerhalb des Bereichs von 68 bis 90°C bei 0,15 mm erhalten wurden. NMR-, IR- und Massenspektralanalyse zeigte, daß diese Fraktionen hauptsächlich aus den (+)-cis- und (+)-trans-Isomeren von 3-(2-Hydroxy-3,3,3-trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester in verschiedenen Verhältnissen bestand.

NMR (CDCl_3) p.p.m. 1,04 bis 1,40 (m,9H); 1,55 bis 2,43 (m,4H); 4,00 bis 4,37 (m,2H).

Beispiel 6

Durch die Verwendung eines ähnlichen Verfahrens wie dasjenige von Beispiel 5 wurde 5-Hydroxy-2-methyl-6,6-difluoro-5-trifluoromethylhex-2-en in (+)-cis/trans-3-(2-Hydroxy-3,3-difluoro-2-tri-

fluoromethylprop-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester überführt.

NMR (CCl₄) pp.m. 1,3 bis 2,4 (m,13H); 4,0 bis 4,35 (m,2H); 4,6 bis 4,8 (m,1H); 5,2 bis 6,4 (m,1H).

Beispiel 7

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester.

Ein Gemisch aus 4,62 g (+)-cis/trans-3-(2-Hydroxy-3,3,3-trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester, 2,2 g Phosphoroxychlorid und 5,3 ml trockenem Pyridin wurde während eines Zeitraums von 65 h auf 110°C erhitzt, worauf es in Eiswasser geschüttet und 5 h gerührt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Gemisch wurde mit Diäthyläther extrahiert, und die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers durch Abdampfen unter vermindertem Druck wurde das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester wurde als farbloses Öl, Kp 60 bis 65°C/0,5 mm Hg, erhalten.

NMR (CDCl₃) p.p.m. 1,15 bis 1,39 (m,9H); 1,75 bis 2,60 (m,2H); 4,02 bis 4,34 (m,2H); 6,36 und 7,36 (dd,1H).

Beispiel 8

Durch die Verwendung eines ähnlichen Verfahrens, wie es in Beispiel 7 erläutert ist, wurde (+)-cis/trans-3-(3,3-Difluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus dem Produkt von Beispiel 6 erhalten.

NMR (CCl₄) p.p.m. (1,2 bis 1,4 (m,9H); 1,6 bis 2,6 (m,2H); 4,0 bis 4,4 (m,2H); 5,4 bis 7,2 (m,2H).

Beispiel 9

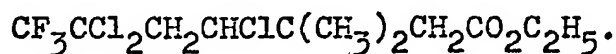
Durch die Verwendung eines ähnlichen Verfahrens, wie dasjenige von Beispiel 5, wurden die folgenden Äthylester der Formel II aus den angegebenen Dienen durch Umsetzung mit Diazoessigsäure-äthylester erhalten.

- 1) (+)-cis/trans-3-(3,3-Difluoro-2-difluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 1,1-Difluoro-2-difluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,25 bis 1,44 (m,9H); 1,60 bis 2,40 (m,2H); 4,0 bis 4,30 (m,2H); 5,53 bis 7,34 (komplex, 3H).
- 2) (+)-cis/trans-3-(E/Z-2-Trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 2-Trifluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,10 bis 1,40 (m,9H); 1,50 bis 2,10 (m,5H); 4,0 bis 4,38 (m,2H); 5,24 bis 6,46 (m, 1H).
- 3) (+)-cis/trans-3-(3-Chloro-3,3-difluoro-2-chlorodifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 1-Chloro-1,1-difluoro-2-chlorodifluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,28 bis 1,42 (m,9H); 1,78 bis 2,60 (m,2H); 4,08 bis 4,26 (m,2H); 6,20 und 7,16 (dd, 1H).
- 4) (+)-cis/trans-3-(E/Z-3,3-Difluoro-2-chloro-difluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 1,1-Difluoro-2-chlorodifluoromethyl-5-methylhexa-2,4-dien. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,24 bis 1,52 (m,9H); 1,64 bis 2,50 (m,2H); 3,90 bis 4,30 (m,2H); 5,50 bis 7,04 (m,2H).

Beispiel 10

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 3,3-Dimethyl-4,6,6-

trichloro-7,7,7-trifluoroheptansäure-äthylester der Formel:



Ein Gemisch aus 7,0 g 3,3-Dimethylpent-4-ensäure-äthylester, 20,0 g 1,1,1-Trichloro-2,2,2-trifluoroäthan und 0,1 g Benzoylperoxid wurde in einem verschlossenen Glasrohr 5 h auf 100°C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wurde sorgfältig destilliert, und 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichloro-7,7,7-trifluoroheptansäure-äthylester wurde als Fraktion mit einem Siedebereich von 112 bis 114°C/2 mm Hg gesammelt. Seine Identität wurde durch IR- und NMR-Spektroskopieanalyse bestätigt.

Beispiel 11

Durch die Verwendung von ähnlichen Verfahren, wie sie im Beispiel 10 aufgeführt sind, wurden gewisse andere halogenierte Ester durch Umsetzung von Halogenoalkanen mit 3,3-Dimethylpent-4-ensäure-äthylester wie folgt erhalten:

- 1) 3,3-Dimethyl-7,7-difluoro-4,6,6,7-tetrachloroheptan-säure-äthylester aus 1,1-Difluorotetrachloroäthan. NMR (CDCl_3) p.p.m. 1,10 bis 1,35 (m, 9H); 2,10 bis 3,00 (m, 4H); 4,12 (q, 2H); 4,52 (dd, 1H).
- 2) 3,3-Dimethyl-6,7,7-trifluoro-4,6,7-trichloroheptan-säure-äthylester aus 1,1,2-Trifluorotrichloroäthan. Der Kp des Produkts war 75 bis 76°C/0,05 mm Hg.
- 3) 3,3-Dimethyl-4,6,6-tribromo-7,7,7-trifluoroheptan-säure-äthylester aus 1,1,1-Tribromotrifluoroäthan. NMR (CDCl_3) p.p.m. 1,16 bis 1,44 (m, 9H); 2,50 (q, 2H); 3,04 (q, 2H); 4,18 (q, 2H); 4,60 bis 4,74 (m, 1H).
- 4) 3,3-Dimethyl-7,7,8,8,8-pentafluoro-4,6,6-trichlorooctan-säure-äthylester aus 1,1,1-Trichloropentafluoropropan. NMR (CCl_4)

p.p.m. 1,13 bis 1,40 (m,9H); 2,14 bis 2,92 (m,4H); 3,96 bis 4,25 (q,2H); 4,5 bis 4,62 (m,1H).

5) 3,3-Dimethyl-7,7,8,8-tetrafluoro-4,6,6,8-tetrachlorooctansäure-äthylester aus 1,1,1,3-Tetrachlorotetrafluoropropan.

Beispiel 12

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von (+)-cis/trans-3-(E/Z-2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester.

Der 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichloro-7,7,7-trifluoroheptan-säure-äthylester, der im Beispiel 10 erhalten worden war, wurde in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran aufgelöst, und die Lösung wurde tropfenweise zu einer Suspension von 2,75 g t-Butoxid, das in situ aus Natriumhydrid und t-Butylalkohol hergestellt worden war, in 120 ml trockenem Tetrahydrofuran bei 0°C zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch 2 h bei 0°C gerührt und dann mit äthanolischem Chlorwasserstoff angesäuert. Nach Verdünnung des Gemischs mit Diäthyläther wurde es mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und durch Abdampfen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck konzentriert. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde sorgfältig unter vermindertem Druck destilliert, wobei (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester, Kp 70°C/0,5 mm Hg, erhalten wurde. NMR-Analyse zeigte, daß das Produkt aus einem Gemisch von ungefähr 60% des cis-Isomeren und ungefähr 40% des trans-Isomeren (am Cyclopropanring) bestand, wobei in jedem Fall ungefähr 90 bis 95% des Isomers, bei dem die Trifluoromethylgruppe sich in trans-Stellung zum Cyclopropanring an der Doppelbindung befindet (das Z-Isomere), und ungefähr 5 bis 10% des Isomers, bei dem sie sich in cis-Stellung befindet (das E-Isomer) erhalten werden.

Beispiel 13

Durch Verwendung von ähnlichen Verfahren, wie sie im Beispiel 12

erläutert sind, wurden andere Äthylester der Formel II wie folgt hergestellt:

- 1) (+)-cis/trans-3-(E/Z-2,3-Dichloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 3,3-Dimethyl-7,7-difluoro-4,6,6,7-tetrachloroheptansäure-äthylester. NMR (CDCl₃) p.p.m. 1,15 bis 1,55 (m,9H); 1,55 bis 2,50 (m,2H); 4,00 bis 4,33 (m,2H); 6,13 und 6,95 (dd,1H).
- 2) (+)-cis/trans-3-(E/Z-3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 3,3-Dimethyl-6,7,7-trifluoro-4,6,7-trichloroheptan-säure-äthylester. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,20 bis 1,58 (m,9H); 1,58 bis 2,33 (m,2H); 4,15 (q,2H); 5,10, 5,41, 5,91 und 6,25 (4d,1H).
- 3) (+)-cis/trans-3-(2-Bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 3,3-Dimethyl-4,6,6-tribromo-7,7,7-trifluoroheptan-säure-äthylester. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,10 bis 1,40 (m,9H); 1,60 bis 2,44 (m,2H); 3,96 bis 4,28 (m,2H); 5,96 bis 7,26 (m,1H).
- 4) (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 3,3-Dimethyl-7,7,8,8,8-pentafluoro-4,6,6-trichlorooctan-säure-äthylester. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,15 bis 2,53 (komplex,11H); 3,92 bis 4,30 (m,2H); 6,12 und 6,92 (dd,1H).
- 5) (+)-cis/trans-3-(2,4-Dichloro-3,3,4,4-tetrachlorobut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester aus 3,3-Dimethyl-7,7,8,8-tetrafluoro-4,6,6,8-tetrachlorooctansäure-äthylester.

Beispiel 14

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethyl-

cyclopropan-carbonsäure.

Ein Gemisch aus 0,52 g (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester, 2,52 ml Eisessig, 3,36 ml 48%iger (G/V) Bromwasserstoffsäure und 1,12 ml Wasser wurde während eines Zeitraums von 10 h auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit 50 ml Wasser verdünnt und mehrere Male mit Diäthyläther extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Eindampfen des Äthers unter vermindertem Druck konzentriert. Durch Spektroskopieanalyse wurde gezeigt, daß das zurückbleibende Öl im wesentlichen aus (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure bestand.

Beispiel 15

Dieses Beispiel erläutert die Umwandlung von (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure in das Säurechlorid.

Ein Gemisch aus 0,4 g (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure und 5,0 ml Thionylchlorid wurde während eines Zeitraums von 2 h auf Rückflußtemperatur erhitzt, worauf das überschüssige Thionylchlorid durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt wurde. Es blieb (+)-cis/trans-1-Chlorocarbonyl-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan zurück.

Beispiel 16

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzylester, der als Produkt 1 bezeichnet wird.

Zu dem im Beispiel 15 erhaltenen Rückstand von (+)-cis/trans-1-Chlorocarbonyl-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan wurde ein Gemisch aus 0,12 g Pyridin und 0,33 g (+)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl-alkohol zugegeben, worauf das so erhaltene Gemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. 20 ml Wasser wurden zugegeben, und das Gemisch wurde mit 3 x 10 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und nochmals Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers durch Abdampfen unter vermindertem Druck wurde das zurückbleibende Öl einer präparativen Dickschichtchromatographie unterworfen, wobei 2 mm dickes Silica auf Glas und Chloroform als Eluiermittel verwendet wurden. Es wurde (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzylester (Rf 0,53) erhalten, der ungefähr 20% des cis-Isomeren und ungefähr 80% des trans-Isomeren enthielt. Spektraldaten: IR 1755, 1680, 1600, 1490, 1300, 1160; NMR 0,9 bis 2,5 τ , 6,0 bis 6,15 τ , 6,35 bis 7,2 τ ; Massenspektrum M^+ 483 (275, 259, 231, 209, 208, 181).

Beispiel 17

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure.

Ein Gemisch aus 0,52 g (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester, 2,52 ml Eisessig, 3,36 ml 48%iger (G/V) Bromwasserstoffsäure und 1,12 ml Wasser wurde über einen Zeitraum von 10 h auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Gemisch mit 50 ml Wasser verdünnt und mehrere Male mit Diäthyläther extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck konzentriert. Von dem zurück-

bleibenden Öl wurde durch Spektroskopieanalyse gezeigt, daß es hauptsächlich aus (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure bestand.

Beispiel 18

Dieses Beispiel erläutert die Umwandlung von (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure in ihr Säurechlorid.

Ein Gemisch aus 0,4 g (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure und 5,0 ml Thionylchlorid wurde 2 h auf Rückflußtemperatur erhitzt, worauf das überschüssige Thionylchlorid durch Destillation unter verminderten Druck entfernt wurde. Es blieb (+)-cis/trans-1-Chlorocarbonyl-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan zurück.

Beispiel 19

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)-α-cyano-3-phenoxybenzyl-ester, hier als Produkt 6 bezeichnet.

Zu dem im Beispiel 18 erhaltenen Rückstand von (+)-cis/trans-1-Chlorocarbonyl-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan wurde ein Gemisch aus 0,12 g Pyridin und 0,33 g (+)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl-alkohol zugegeben, worauf das so erhaltene Gemisch während 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. 20 ml Wasser wurden zugegeben, und das Gemisch wurde 3-mal mit 10 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und wiederum Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers durch Verdampfen bei vermindertem Druck

wurde das zurückbleibende Öl einer präparativen Dickschichtchromatographie unterworfen, wobei 2 mm dickes Silica auf Glas und Chloroform als Eluiermittel verwendet wurden. Es wurden (+)-cis-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)-α-cyano-3-phenoxybenzyl-ester (Rf 0,52) und die entsprechenden trans-Isomere (Rf 0,42) erhalten, die jeweils ungefähr 90 bis 95% des Z-Isomers enthielten. Spektraldaten: IR (CHCl₃) 1740, 1660, 1590, 1480, 1460 cm⁻¹; NMR (CCl₄): 6,90 bis 7,50 τ, 1,60 bis 2,70 τ, 1,50 bis 1,00 τ, und spezifische Peaks bei 6,3 τ (benzylisches H), 6,85, 6,50, 6,11 und 5,84 τ (vinylisches H), provisorisch den Z-cis-, E-cis-, Z-trans- und E-trans-Isomeren zugeordnet.

Beispiel 20

Durch die Verwendung ähnlicher Verfahren, wie sie im Beispiel 14 und Beispiel 17 demonstriert sind, wurden die folgenden Carbonsäuren aus den entsprechenden Äthylestern hergestellt:

- 1) (+)-cis/trans-3-(3,3-Difluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. IR (flüssiger Film) 3500 bis 2400, 1700, 1665 cm⁻¹.
- 2) (+)-cis/trans-3-(3,3-Difluoro-2-difluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,30 bis 1,50 (m, 6H); 1,70 bis 2,60 (komplex, 2H); 5,70 bis 7,13 (komplex, 3H).
- 3) (+)-cis/trans-3-(E/Z-2-Trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,22 bis 1,44 (m, 6H); 1,6 bis 2,3 (m, 5H); 5,36 bis 6,6 (m, 1H), 11,9 (s, 1H).
- 4) (+)-cis/trans-3-(3-Chloro-3,3-difluoro-2-chlorodifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,24 bis 1,42 (m, 6H), 1,80 bis 2,68 (m, 2H); 6,16 und 7,12 (dd, 1H); 11,6 (s, 1H).

- 5) (+)-cis/trans-3-(E/Z-3,3-Difluoro-2-chlorodifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. IR (CHCl₃) 3450 bis 2500, 1705, 1675 cm⁻¹.
- 6) (+)-cis/trans-3-(2-Bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. IR (CHCl₃) 3400 bis 2450, 1700, 1650, 1275, 1140 cm⁻¹.
- 7) (+)-cis/trans-3-(3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. IR (Ölfilm) 3400 bis 2200, 1700, 1450, 1140, 1070 cm⁻¹.
- 8) (+)-cis/trans-3-(2,3-Dichloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. IR (CHCl₃) 3400 bis 2200, 1700 cm⁻¹.
- 9) Reine (+)-cis-3-(2,3-Dichloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure wurde ausgefällt durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung der gemischten cis- und trans-Säuren in Hexan. NMR (CDCl₃) p.p.m. 1,25 (s,6H); 1,80 bis 2,25 (m,2H); 6,73 (d,1H).
- 10) (+)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure. NMR (CDCl₃) p.p.m. 1,10 bis 1,50 (m,6H); 1,63 bis 2,58 (m,2H); 6,14 und 6,85 (dd,1H).
- 11) (+)-cis/trans-3-(2,4-Dichloro-3,3,4,4-tetrafluorobut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure.

Beispiel 21

Die verschiedenen Carbonsäuren von Beispiel 20 wurden in die insektiziden Esterprodukte der Formel I umgewandelt, und zwar durch Umsetzung der Säurechloride mit 3-Phenoxybenzyl-alkohol, (+)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl-alkohol oder (+)-α-Äthynyl-3-phenoxybenzyl-

alkohol. Die Produkte dieser Reaktionen (hier aus Produkte Nr. 2 bis 5 und 7 bis 29 bezeichnet) sind meistens Gemische aus mehr als einer der Verbindungen der Tabelle I, wie in der Folge angegeben:

Produkt Nr. 2: (±)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(±)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 1 und 1 Teil Verbindung Nr. 2. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,20 bis 1,40 (m,6H); 1,80 bis 2,30 (m,2H); 6,17 bis 6,37 und 6,85 bis 7,42 (mm, 11H).

Produkt Nr. 3: (±)-trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(±)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist Verbindung Nr. 2 alleine.

Produkt Nr. 4: (±)-cis-3-(3,3,3-Trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(±)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist Verbindung Nr. 1 alleine.

Produkt Nr. 5: (±)-cis-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(±)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 31 und 1 Teil Verbindung Nr. 32.

Produkt Nr. 7: (±)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 11 Teilen Verbindung Nr. 3 und 14 Teilen Verbindung Nr. 4. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,18 bis 1,40 (m,6H); 1,75 bis 2,55 (m,2H); 5,15 (s,2H); 6,30 und 6,70 bis 7,40 (dm,10H).

Produkt Nr. 8: (±)-cis/trans-3-(3,3-Difluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-

(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus Verbindungen Nr. 15, 16, 17 und 18 (Zusammensetzung unbestimmt). IR (flüssiger Film) 1745, 1665, 1595 cm^{-1} .

Produkt Nr. 9: (+)-cis/trans-3-(Z-2,3-Dichloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 39 und 1 Teil Verbindung Nr. 41. NMR (CDCl_3) p.p.m. 1,20 bis 1,37 (m,6H); 1,73 bis 2,50 (m,2H); 5,10 (d,2H); 6,12 und 6,88 bis 7,48 (dm,10H).

Produkt Nr.10: (+)-cis/trans-3-(Z/E-2,3-Dichloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 43, 1 Teil Verbindung Nr. 44, 19 Teilen Verbindung Nr. 45 und 1 Teil Verbindung Nr. 46. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,18 bis 1,45 (m,6H); 1,73 bis 2,50 (m,2H); 6,32 (m,1H); 6,08 und 6,81 (dd,1H); 6,90 bis 7,44 (m,9H).

Produkt Nr.11: (+)-cis-3-(Z/E-2,3-Dichloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr.43 und 1 Teil Verbindung Nr. 44. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,18 bis 1,40 (m,6H); 1,92 bis 2,32 (m,2H); 6,31 (d,1H); 6,81 (d,1H); 6,90 bis 7,45 (m,9H).

Produkt Nr.12: (+)-cis-3-(Z/E-2,3-Dichloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 19 Teilen Verbindung Nr. 39 und 1 Teil Verbindung Nr. 40. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,05 bis 1,48 (m,6H); 1,84 bis 2,38 (m,2H); 5,02 (s,2H); 6,72 bis 7,45 (m,10H).

- Produkt Nr.13: (+)-cis/trans-3-(Z/E-2-Trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 19, 9 Teilen Verbindung Nr. 20, 1 Teil Verbindung Nr. 21 und 9 Teilen Verbindung Nr. 22. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,22 bis 1,40 (m,6H); 1,60 bis 2,30 (m,5H); 5,2 bis 6,45 (m,1H).
- Produkt Nr.14: (+)-cis/trans-3-(Z/E-2-Trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 23, 9 Teilen Verbindung Nr. 24, 1 Teil Verbindung Nr. 25 und 9 Teilen Verbindung Nr. 26. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,22 bis 1,40 (m,6H); 1,58 bis 2,2 (m,5H); 5,02 (s,2H), 5,2 bis 6,45 (m,1H); 6,85 bis 7,42 (m,9H).
- Produkt Nr.15: (+)-cis/trans-3-(Z-3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 47 und 1 Teil Verbindung Nr. 48. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,15 bis 1,40 (m,6H); 1,65 bis 2,40 (m,2H); 5,08, 5,39, 5,80 und 6,12 (4d,1H); 6,35 (m,1H); 6,92 bis 7,50 (m,9H).
- Produkt Nr.16: (+)-cis-3-(Z-3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist Verbindung Nr. 47. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,18 bis 1,40 (m,6H); 1,85 bis 2,33 (m,2H); 5,80 und 6,11 (dd,1H); 6,35 (d,1H); 6,95 bis 7,60 (m,9H).
- Produkt Nr.17: (+)-cis/trans-3-(Z-3-Chloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 49 und 1 Teil Verbindung Nr. 50.

NMR (CCl₄) p.p.m. 1,15 bis 1,30 (m,6H); 1,65 bis 2,40 (m,2H); 5,10, 5,40, 5,92 und 6,23 (m,3d,3H); 6,90 bis 7,45 (m,9H).

Produkt Nr.18: (+)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)-α-cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 1 Teil Verbindung Nr. 1 und 2 Teilen Verbindung Nr. 2.

Produkt Nr.19: (+)-cis/trans-3-(3,3-Difluoro-2-difluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 3 Teilen Verbindung Nr. 5 und 2 Teilen Verbindung Nr. 6.
NMR (CCl₄) p.p.m. 1,18 bis 1,37 (m,6H); 1,60 bis 2,45 (m,2H); 5,03 bis 5,1 (m,2H); 5,13 bis 7,47 (komplex, 12H).

Produkt Nr.20: (+)-cis/trans-3-(3,3-Difluoro-2-difluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)-α-cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 3 Teilen Verbindung Nr. 7 und 2 Teilen Verbindung Nr. 8. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,20 bis 1,40 (m,6H); 1,80 bis 2,47 (m,2H); 6,17 bis 6,37 und 6,85 bis 7,43 (mm,13H).

Produkt Nr.21: (+)-cis/trans-3-(Z/E-2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 9 Teilen Verbindung Nr. 35, 1 Teil Verbindung Nr. 36, 6 Teilen Verbindung Nr. 37 und 4 Teilen Verbindung Nr. 38.

Produkt Nr.22: (+)-cis/trans-3-(Z-2,4-Dichloro-3,3,4,4-tetrafluorobut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)-α-cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein

Gemisch aus 9 Teilen Verbindung Nr. 51 und 1 Teil Verbindung Nr. 52.

Produkt Nr.23: (+)-trans-3-(2-2-Chloro-3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist Verbindung Nr. 53. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,16 bis 1,42 (m, 6H); 1,74 bis 2,60 (m, 2H); 5,98 bis 6,40 und 6,77 bis 7,55 (mm, 11H).

Produkt Nr.24: (+)-cis/trans-3-(3-Chloro-3,3-difluoro-2-chlorodifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 7 Teilen Verbindung Nr. 9 und 13 Teilen Verbindung Nr. 10. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,24 bis 1,42 (m, 6H); 1,76 bis 2,60 (m, 2H); 5,02 (s, 2H); 6,16 und 7,12 (dd, 1H); 6,76 bis 7,40 (m, 9H).

Produkt Nr.25: (+)-cis/trans-3-(3-Chloro-3,3-difluoro-2-chlorodifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 7 Teilen Verbindung Nr. 11 und 13 Teilen Verbindung Nr. 12. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,24 bis 1,42 (m, 6H); 1,84 bis 2,70 (m, 2H); 6,16 und 7,12 (dd, 1H); 6,36 (ss, 1H); 6,90 bis 7,50 (m, 9H).

Produkt Nr.26: (+)-cis/trans-3-(Z/E-3,3-Difluoro-2-chlorodifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch von unbestimmter Zusammensetzung, welche die Verbindungen 27, 28, 29 und 30 enthält. NMR (CCl₄) p.p.m. 1,24 bis 1,52 (m, 6H); 1,76 bis 2,70 (m, 2H); 5,6 bis 7,6 (m, 12H).

Produkt Nr.27: (+)-cis/trans-3-(Z/E-2-Bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-

(\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 10 Teilen Verbindung Nr. 54, 1 Teil Verbindung Nr. 55, 10 Teilen Verbindung Nr. 56 und 1 Teil Verbindung Nr. 57. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,24 bis 1,50 (m,6H); 1,75 bis 2,55 (m,2H); 5,96 bis 7,26 (m,1H); 6,36 bis 6,56 (m,1H); 7,0 bis 7,6 (m,9H).

Produkt Nr.28: (\pm)-cis/trans-3-(Z/E-2-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -äthynyl-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 10 Teilen Verbindung Nr. 58, 1 Teil Verbindung Nr. 59, 10 Teilen Verbindung Nr. 60 und 1 Teil Verbindung Nr. 61. NMR (CCl_4) p.p.m. 1,16 bis 1,44 (m,6H); 1,64 bis 2,56 (m,3H); 5,7 bis 7,0 (m,1H); 6,28 bis 6,40 (m,1H); 6,70 bis 7,40 (m,9H).

Produkt Nr.29: (\pm)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -äthynyl-3-phenoxybenzyl-ester, ist ein Gemisch aus 2 Teilen Verbindung Nr. 13 und 3 Teilen Verbindung Nr. 14. NMR (CCl_4) pp.m. 1,16 bis 1,44 (m,6H); 1,76 bis 2,56 (m,3H); 6,12 bis 7,04 (m,1H); 6,24 bis 6,40 (m,1H); 6,76 bis 7,36 (m,9H).

Beispiel 22

Dieses Beispiel erläutert die insektiziden Eigenschaften von (\pm)-cis/trans-3-(2-Chloro-3,3,3-trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester (enthaltend 60% cis-Isomer) (Produkt Nr. 6) und von (\pm)-cis/trans-3-(3,3,3-Trifluoro-2-trifluoromethylprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-(\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-ester (enthaltend 20% cis-Isomer) (Produkt Nr. 1) als repräsentative Beispiele erfindungsgemäßer Ester.

Die Aktivität der Produkte wurde gegen eine Reihe von Insekten- und andere wirbellose Schädlinge getestet. Jedes Produkt wurde in Form von flüssigen Präparaten, die im Falle des Produkts Nr. 1 1000, 500, 125 und 62,5 Gew.-ppm und im Falle des Produkts Nr. 6 50, 25, 12,5 und 6,25 Gew.-ppm des Produkts enthielten. Diese Präparate wurden dadurch hergestellt, daß die Verbindung in einem Lösungsmittelgemisch aufgelöst wurde, das aus 4 Volumenteilen Aceton und 1 Volumenteil Diaceton-alkohol bestand. Die Lösungen wurden dann mit Wasser, das 0,01 Gew.-% eines unter dem Warenzeichen LISSAPCL IX vertriebenen Netzmittels enthielt, verdünnt, bis die flüssigen Präparate die gewünschte Konzentration der Verbindung aufwiesen. "Lissapol" ist ein Warenzeichen.

Das verwendete Testverfahren war bei jedem Schädling grundlegend dasselbe und bestand darin, daß eine Anzahl der Schädlinge auf ein Medium aufgebracht wurde, bei dem es sich üblicherweise um eine Wirtspflanze oder um ein Nahrungsmittel, das die Schädlinge fressen konnten, handelte, wobei die Schädlinge und/oder das Medium mit den Präparaten behandelt wurden.

Die Mortalität der Schädlinge wurde dann in Zeitabständen bestimmt, die üblicherweise von 1 bis 3 Tagen nach der Behandlung variierten.

Die Resultate dieser Tests sind in den folgenden Tabellen II und III angegeben. Diese Tabellen zeigen in der ersten Kolonne den Namen des Schädlings. Jede der nachfolgenden Kolonnen zeigt die Wirtspflanze oder das Medium, die Anzahl der Tage, die nach der Behandlung und vor der Bestimmung der Mortalität der Schädlinge verstreichen gelassen wurde, und die bei jeder der angegebenen Konzentrationen erhaltenen Resultate. Die Bestimmung ist in ganzen Zahlen ausgedrückt, die von 0 bis 3 reichen.

0 bedeutet weniger als 30% Abtötung
1 bedeutet 30 bis 49% Abtötung

2 bedeutet 50 bis 90% Abtötung
3 bedeutet über 90% Abtötung.

Ein Strich (-) zeigt, daß kein Test ausgeführt wurde. Bei "Kontakttest" wird aufgezeigt, daß sowohl der Schädling als auch das Medium behandelt wurden, und "Resttest" besagt, daß das Medium vor der Infizierung mit den Schädlingen behandelt wurde.

Die Resultate für Produkt Nr. 1 sind in Tabelle II und für Produkt Nr. 6 in Tabelle III angegeben.

Tabelle II

Schädling	Medium	Anzahl der Tage	Aufbringungsrate 1000	Aufbringungsrate 500	Aufbringungsrate (ppm) 125	62,5
Tetranychus telarius rote Spinne, ausgewachsen	Feuerbohne	3	3	3	3	3
Aphis fabae schwarze Blattlaus	Saubohne	2	3	3	3	3
Megoura viciae grüne Blattlaus	Saubohne	2	3	3	3	3
Aedes aegypti Moskito, ausgewachsen	Sperrholz	1	3	3	3	3
Musca domestica Hausfliege - Kontakttest	Milch/Zucker	2	3	3	3	3
Plutella maculipennis Raupenrückenmotte, Larve - Kontakttest	Senf	3	3	3	3	3
Phaedon cochleariae Senfkäfer - Resttest	Korn	3	3	3	3	3
Musca domestica Hausfliege - Resttest	Sperrholz	3	3	3	3	3
Calandra granaria Kornkäfer - Resttest	Korn	3	3	3	3	-

Tabelle III

Schädling	Medium	Anzahl der Tage	Aufbringungsrate 50	Aufbringungsrate 25	Aufbringungsrate 12,5	6,25
Tetranychus telarius rote Spinne, ausgewachsen	Feuerbohne	3	2	2	2	1
Aphis fabae schwarze Blattlaus	Saubohne	2	3	3	3	3
Megoura viciae grüne Blattlaus	Saubohne	2	3	3	3	3
Aedes aegypti Moskito, ausgewachsen	Sperrholz	1	3	3	2	2
Musca domestica Hausfliege - Kontakttest	Milch/Zucker	2	3	3	3	3
Plutella maculipennis Raupenrückenmotte, Larve - Kontakttest	Senf	3	3	3	3	3
Phaedon cochleariae Senfkäfer - Resttest	Korn	3	3	3	3	3
Musca domestica Hausfliege - Resttest	Sperrholz	3	3	2	2	0

170,

2802962

Beispiel 23

Dieses Beispiel erläutert die insektiziden Eigenschaften der Produkte von Beispiel 21. Die Tests wurden unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 22 ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle IV als prozentuale Mortalität der Schädlinge bei einer Aufbringrate für jedes Produkt angegeben.

Die in der Tabelle IV verwendeten Symbole besitzen die folgenden Bedeutungen:

"P Nr." bedeutet "Produkt Nr.", wie im Beispiel 21 definiert.

"Rate" bedeutet die Konzentration, ausgedrückt in ppm, des aktiven Bestandteils in dem beim Test verwendeten Präparat.

"A" bis "M" bedeutet die in diesen Tests verwendeten Schädlingsarten wie folgt:

- "A" - Tetranychus telarius (rote Spinne, ausgewachsen)
- "B" - Tetranychus telarius (rote Spinne, Eier)
- "C" - Aphis fabae (schwarze Blattlaus)
- "D" - Megoura viciae (grüne Blattlaus)
- "E" - Aedes aegypti (Moskito)
- "F" - Musca domestica (Hausfliege) - Kontaktaktivität
- "G" - Musca domestica (Hausfliege) - Restaktivität
- "H" - Plutella xylostella - Restaktivität (3 Tage)
- "I" - Plutella xylostella - Restaktivität (10 Tage)
- "J" - Phaenon cochleariae (Senfkäfer)
- "K" - Calandra granaria (Kornkäfer)
- "L" - Tribolium castaneum (Kornkäfer)
- "M" - Spodoptera littoralis (Baumwollblattwurm).

Ein Stern (*) in der Tabelle bedeutet, daß zusätzlich zur festgestellten Mortalität die am Leben gebliebenen Insekten alle sehr stark beeinträchtigt waren und vermutlich gestorben wären, wenn die Dauer des Tests länger gewesen wäre.

Tabelle IV

P Nr.	Rate	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	50	50	40	100	100	80	70	0	0*	80	0*	25	11	-
2	100	100	90	100	100	100	100	60*	80*	100	60*	100	25	-
3	100	100	0	100	100	100	100	20	50	70	0	80	36	-
4	100	90	0	100	100	100	100	100	100	-	40	85	54	-
5	50	-	100	100	100	100	100	60	100	-	80	100	83*	-
6	50	60	70	100	100	100	60*	100	100	-	100	100	19*	-
7	100	98	0	100	100	100	90	100	100	-	100	69	35	-
8	100	80	0	100	100	100	50	100	80*	100	50*	21	17	-
9	25	20	0	90	100	37	100	20	100	-	0*	-	-	-
10	25	20	0	100	100	25	100	0	20*	67	-	25	0	-
11	25	20	0	100	100	66	100	0	0*	80	0*	-	-	-
12	25	0	0	100	100	33	100	0	100	-	0*	28	0	-

72

2802962

Fortsetzung Tabelle IV

P Nr.	Rate	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
13	25	50	0	100	100	100	70*	0	20*	-	10*	35	0	100
14	25	0	0	90	90	100	40	0	70*	-	0*	0	0	100
15	25	60	0	100	100	100	40	0	70*	-	0*	0	0	100
16	25	20	0	95	40	40	30*	0	50*	-	0*	0	0	100
19	25	20	0	100	100	30	30*	-	40*	-	0*	0	0	100
20	25	0	0	95	100	20	50*	0	10*	-	0*	0	0	100
21	50	60	0	100	100	100	90*	20*	100	100	100	85	100	60
22	25	50	100	100	100	0	20*	0	80*	90	80*	0	0	20
23	25	0	0	100	100	0	100	0	100	-	50*	0	0	0
26	250	0	0	100	100	-	100	-	10	-	20	-	-	0
27	25	99	95	100	100	-	100	-	100	-	100	-	-	100
28	50	0	100	100	100	-	73	-	100	-	90	-	-	100
29	50	0	100	100	100	-	56	-	90	-	100	-	-	80

Beispiel 24

Dieses Beispiel erläutert die ixodicide Aktivität von Produkt Nr. 2 und Produkt Nr. 6 gegen Rinderzecken (*Boophilus microplus*).

Eine Suspension eines jeden der Produkte wurde dadurch hergestellt, daß 10 Teile des Produkts mit 985 Teilen Wasser und 5 Teilen "Teric" K9 ("Teric" ist ein eingetragenes Warenzeichen, es handelt sich um ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, das durch Kondensation von Nonylphenol mit Äthylenoxid in einem Molverhältnis von 1 : 9 erhalten werden kann) in einer Kugelmühle gemahlen wurden, so daß eine Zusammensetzung erhalten wurde, die 1,0% des aktiven Bestandteils enthielt. Ein Teil einer jeden der obigen Suspensionen wurde dann mit Wasser verdünnt, so daß Zusammensetzungen erhalten wurden, die 0,1 und 0,01% des aktiven Bestandteils enthielten.

Die Wirksamkeit eines jeden der Produkte gegen vollgesaugte, ausgewachsene weibliche Zecken vom "Yeerongpilly"-Stamm wurde dadurch getestet, daß ein Mikrotropfen der entsprechend konzentrierten Suspension auf jede der ungefähr 20 Zecken aufgebracht wurde. Nach 14 Tagen wurde die Mortalitätszahl der ausgewachsenen Zecken dadurch bestimmt, daß die durch sie gelegten Eier gezählt und der Prozentsatz der Eier, aus denen ein Ausschlüpfen erfolgt war, ermittelt wurde. Die Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt.

Die Wirksamkeit eines jeden der Produkte gegen Larven von Zecken vom "Yeerongpilly"-Stamm wurde wie folgt getestet: Ein Filterpapierblatt wurde mit der entsprechend konzentrierten Suspension vollsaugen und dann trocknen gelassen. Das behandelte Papier wurde in eine Form einer Hülle überführt, und annähernd 100 Zeckenlarven vom "Yeerongpilly"-Stamm wurden darin eingeschlossen. Eine Mortalitätszählung der Zeckenlarven wurde durchgeführt, 48 h nachdem sie in die Hülle eingebracht wurden. Die Tötungsrate wurde auf einer Skala von 0 bis 5 eingestellt, wobei

- 0 eine Abtötung von 0 bis 20% bedeutet
- 1 eine Abtötung von 20 bis 50% bedeutet
- 2 eine Abtötung von 50 bis 80% bedeutet
- 3 eine Abtötung von 80 bis 95% bedeutet
- 4 eine Abtötung von 95 bis 99% bedeutet
- 5 eine Abtötung von 100% bedeutet.

Die Resultate sind in Tabelle V angegeben.

In einem weiteren Test wurde eine Emulsion eines jeden der Produkte dadurch hergestellt, daß 25 Teile der Verbindung mit 75 Teilen Cyclohexanon und 25 Teilen "Teric" K9 gemischt wurden und das Gemisch mit Wasser verdünnt wurde, so daß 10000 Volumenteile einer Emulsion erhalten wurden. Eine jede der so erhaltenen Emulsionen wurde bis zur Tropfnässe auf Kälber aufgespritzt, die stark durch die verschiedenen Stufen des resistenten "Biarra"-Stamms der Rinderzecke befallen waren. Die Wirksamkeit eines jeden der Produkte wurde wie folgt bestimmt.

- 1) Alle ausgewachsenen weiblichen Zecken, die vollständig zum Zeitpunkt des Bespritzens vollgesaugt waren, wurden bald nach dem Bespritzen der Kälber gesammelt. Sie wurden dann in einer Petri-Schale in einen Inkubator zur Bestimmung der Mortalität eingebracht, die auf dem Vermögen, Eier zu legen, und wenn Eier gelegt wurden, der Viabilität der Eier (angezeigt durch Ausschlüpfen von lebensfähigen Larven) basierte. Vollgesaugte männliche Exemplare (sofern überhaupt) wurden ebenfalls 24 h und 48 h nach dem Bespritzen gesammelt, und es wurde die gleiche Mortalitätsbestimmung gemacht. Diese Bestimmung wird als "Mortalität - vollgesaugte ausgewachsene Exemplare" bezeichnet. Die Resultate sind in Tabelle VI angegeben.
- 2) In täglichen Intervallen wurden vorbestimmte Probestrichbereiche eines jeden Kalbs auf die Wirksamkeit des aktiven Bestandteils auf die unreifen ausgewachsenen Exemplare und die Nymphen inspiziert. Diese Bestimmung wurde auf einer Skala von

0 bis 5 eingestuft, wie dies in Beispiel 3 definiert ist. Sie wird als "Mortalität - unreife ausgewachsene Exemplare" und "Mortalität - Nymphen" bezeichnet. Die Resultate sind in Tabelle VI angegeben.

Das Symbol "-" zeigt, daß keine vollgesaugten ausgewachsenen Exemplare anwesend waren.

Bei diesem Test wurde als Standard Permethrin ((±)-cis/trans-3-(2,2-Dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzyl-ester) verwendet.

Tabelle V
Ixodicide in-vitro-Aktivität gegen ausgewachsene Exemplare und Larven

Produkt	prozentuale Mortalität bei ausgewachsenen Exemplaren		Abtötungsrate bei Larven		
	1% a.B.	0,1% a.B.	1% a.B.	0,1% a.B.	0,01% a.B.
2	100	90	5	5	1
6	100	100	5	5	5

a.B. = aktiver Bestandteil

Tabelle VI

Ixodicide in-vivo-Aktivität gegen vollgesaugte Exemplare, unreife ausgewachsene Exemplare und Nymphen

Produkt	% aktiver Bestandteil	Mortalität		
		vollgesaugte ausgewachsene Exemplare (%; 24 h/24 h/48 h)	unreife ausgewachsene Exemplare	Nymphen*
2	0,05	-/-/-	5	5
2	0,025	-/-/-	5	5
2	0,02	-/-/-	5	4
2	0,01	-/-/-	5	5
2	0,005	-/-/-	5	4
2	0,0025	-/-/-	4	3
6	0,02	-/-/-	5	5
6	0,01	-/-/-	5	5
6	0,005	-/-/-	5	5/4
6	0,0025	-/-/-	5	5/4
Permethrin	0,1	-/-/-	5	5
Permethrin	0,05	-/-/-	5	5
Permethrin	0,01	20/60/-	3	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.